THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES
MENTION CHIMIE

par

Francine BRUNET

ETUDE DES ETAPES INTERMEDIAIRES DE LA REDUCTION ET DE LA PROTONATION DU DIAZOTE FIXE SUR LES COMPLEXES ORGANOMETALLIQUES DU TITANE

Soutenue le 13 décembre 1982, devant la Commission d'Examen

MM	A. GAUDEMER	Président
	R. MARX	Président excusé
	G. FOLCHER	Examinateurs
	L. HUBERT-PFALZGRAF	
	Y. MUGNIER	
	E. SAITO	

UNIV.
LEIDEN
1956

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES
MENTION CHIMIE

par

Francine BRUNET

ETUDE DES ETAPES INTERMEDIAIRES DE LA REDUCTION ET DE LA PROTONATION DU DIAZOTE FIXE SUR LES COMPLEXES ORGANOMETALLIQUES DU TITANE

Soutenue le 13 décembre 1982, devant la Commission d'Examen

MM	A. GAUDEMER	Président
	R. MARX	Président excusé
	G. FOLCHER	Examinateurs
	L. HUBERT-PFALZGRAF	
	Y. MUGNIER	
	E. SAITO	

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543515_0022

Accueillie au Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay dans le Département de Recherches et Analyses de Monsieur ROTH à qui j'exprime ma reconnaissance, j'ai effectué ce travail dans la Section de Chimie Moléculaire de Monsieur SUTTON qui m'a permis de m'initier à la chimie de coordination, ce dont je lui sais gré.

Quelques mots suffisent à peine à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur SAITO qui a dirigé ce travail. Il m'a prodigué constamment ses conseils et ses encouragements. De surcroît, son habilité expérimentale m'a été particulièrement précieuse. Qu'il sache combien j'ai apprécié l'étroite collaboration et l'ambiance d'amitié dans laquelle se sont déroulées ces recherches.

Je tiens à témoigner à Monsieur FOLCHER ma profonde gratitude pour l'efficience de son aide, tant sur un plan scientifique qu'humain.

Je remercie Madame MARX, présidente du Jury, qui a suivi régulièrement l'évolution de mes travaux et m'a fait bénéficier de ses conseils.

Madame le Professeur HUBERT-PFALZGRAF a bien voulu accepter de s'intéresser à ce travail et d'en être le rapporteur scientifique. Elle m'a fait bénéficier de ses connaissances et de son expérience dans ce domaine complexe et je tiens tout particulièrement à la remercier.

Monsieur le Professeur GAUDEMER et Monsieur MUGNIER ont très aimablement accepté d'examiner cette thèse et de faire partie du Jury. Je les remercie vivement.

Monsieur RIGNY, Chef du Département de Physico-Chimie, m'a permis de poursuivre mes travaux de recherche dans de bonnes conditions. Aussi, je tiens tout particulièrement à l'en remercier, ainsi que de la confiance qu'il vient de me témoigner.

Il m'est très agréable de remercier Monsieur CHACHATY qui m'a facilité l'accès de son laboratoire. Monsieur FORCHIONI a apporté avec beaucoup de patience et de dévouement une contribution importante à ce travail. Je lui en suis reconnaissante, ainsi qu'à Monsieur MARQUET-ELLIS et Madame ARNAUDET qui ont participé à certaines études délicates.

Enfin, que tous les collègues du Département qui dont sû créer une ambiance accueillante et sympathique ainsi que tous ceux qui ont contribué à la réalisation matérielle de cette thèse soient remerciés.

RESUME

Ce travail présente l'étude des étapes intermédiaires de l'activation du diazote par des complexes organométalliques du titane et de l'uranium dans de bas états d'oxydation. Les mécanismes et espèces proposés s'appuient à la fois sur les méthodes d'analyse des produits stables ainsi que sur les techniques de spectroscopie R.M.N. (^1H), R.P.E., UV visible et également sur des expériences de deutération.

L'espèce"active" vis-à-vis du diazote est le composé monomère de titane (II). Les rendements en NH_3 (87%) et en N_2H_4 (12 %) soulignent l'efficacité de ce système ainsi que son originalité puisque ceux-ci sont totalement indépendants pour la première fois de la nature de l'agent protonant. Par ailleurs le premier exemple de fixation du diazote par un composé d'uranium a été décrit, indiquant que la coordination est liée en l'existence en solution d'un composé dans un bas état d'oxydation et sous forme monomère.

MOTS CLES :

. Réduction du diazote, intermédiaires réactionnels, titane, uranium.

ABSTRACT

This work was concerned with the study of intermediate steps in the activation of dinitrogen by organometallic complexes of titanium and uranium in low states of oxidation. The mechanisms and intermediates proposed here are based on chemical analysis of stable products and also N.M.R. (^1H), E.P.R. and U.V.-visible spectroscopy studies, in many cases using deuterated compounds.

The "active" N_2 fixing species is a monomer, titanium (II) alkoxyde. The yields of NH_3 (87 %) and N_2H_4 (12 %) show the efficiency of this system and also its originality, since for the first time the yields are independent of the nature of the protonating agent. In addition, the first example of dinitrogen fixation by an uranium compound has been described showing that the coordination depends on the existence in solution of a compound in a low state of oxidation and monomeric.

TABLE DES MATIERES

CHAPITRE I - INTRODUCTION GÉNÉRALE

A - Intérêt du problème 1

B - Présentation des modèles chimiques 3

B.1 - Synthèse et caractérisation des complexes diazotés 4

B.2 - Réduction du diazote en milieu protique 9

B.3 - Réactivité du diazote dans les complexes de molybdène et de tungstène 14

B.4 - Réactivité du diazote en milieu aprotique dans les composés de titane, zirconium et vanadium 21

1 - Rôle du réducteur 25

2 - Degré d'oxydation du métal de transition 26

3 - Formation d'hydrures métalliques 27

4 - Complexes intermédiaires 29

C - But du travail 33

D - Systèmes étudiés 34

Références

CHAPITRE II - PARTIE EXPÉRIMENTALE

A - Mise au point des conditions expérimentales 46

A.1 - Traitement des parois 47

A.2 - Principe

B - Préparation des produits

B.1 - Purification du tétrahydrofuranne 49
B.2 - Purification du toluène 50
B.3 - Purification des solvants deutérés et du méthyltétrahydrofuranne
B.4 - Purification de l'isopropanolate de titane (IV) 52
B.5 - Synthèse de l'isopropanolate de titane (IV) deutéré 54
B.6 - Synthèse de l'uranocène $U(C_8H_8)_2$
B.7 - Dosage de CH_3Li dans le tétrahydrofuranne 55
B.8 - Synthèse du dichloropentaméthylcyclopentadiényl d'uranium $C_5(CH_3)_5UCl_2$ 57
B.9 - Préparation et dosage des solutions de naptalénure de sodium et de lithium 58
B.10 - Préparation du gaz HCl 61

C - Description des expériences

C.1 - Expérience de fixation de l'azote 62
C.2 - Changement de solvant 64
C.3 - Protonation par le gaz HCl 66
C.4 - Les tubes R.M.N.
C.5 - Les cellules optiques et R.P.E. 67

D - Techniques expérimentales

D.1 - Résonance magnétique nucléaire 70
D.2 - Résonance paramagnétique électronique
D.3 - Spectroscopie d'absorption 71
D.4 - Chromatographie en phase gazeuse
D.5 - Dosages chimiques 72

Références 73

CHAPITRE III - ETUDE D'UNE ESPÈCE INTERMÉDIAIRE : L'HYDRAZINE

A - L'hydrazine libre 76

A.1 - Propriétés des solutions de réducteur
A.2 - Etude de la réaction de réduction de N_2H_4 dans le THF par l'anion naphtalénure (Na^+ ou Li^+) 78

A.3 - Résultats

1 - Naphtalénure de sodium 79
2 - Naphtalénure de lithium 81

A.4 - Interprétations 82
A.5 - conclusion 85

B - Coordination de l'hydrazine avec les complexes de métaux de transition

B.1 - Bibliographie 86
B.2 - L'isopropanolate de titane (IV) et ses états de réduction

1 - Propriétés des alcoolates de titane (IV) 89
2 - Etude par spectroscopie d'absorption de la réduction de $Ti(IV)(OC_3H_7)_4$ dans le THF 92
3 - Etude par R.P.E. 98
4 - Etude par R.M.N. (^1H) dans le toluène à - 40°C 103

B.3 - Complexation de N_2H_4 avec $Ti(IV)(OC_3H_7)_4$ dans ses différents états de réduction

1 - Description des expériences 110
2 - Résultats et interprétations 113
3 - Conclusion 126

B.4 - Etudes de VCl_3 et VCl_2 dans le THF et le MTHF

1 - VCl_3 dans le THF et le MTHF 128
2 - VCl_2 dans le THF et le MTHF

B.5 - Coordination de N_2H_4 avec VCl_2 dans le THF et le MTHF

1 - Réduction 132
2 - Oxydation 135

Références 136

CHAPITRE IV - ETUDE DU SYSTÈME : $Ti(IV)(OC_3H_7)_4 + Li^+NP^- + N_2$ DANS LE THF

A - Etude chimique 142

B - Etudes de réduction

B.1 - Etude par spectroscopie d'absorption 144
B.2 - Etude par R.P.E. 147
B.3 - Etude par R.M.N. 148

C - Protonation

C.1 - Mise au point des conditions de protonation 155
C.2 - Résultats

1 - Etude par R.M.N. (^1H) 156
2 - Etude par R.P.E. 165
3 - Etude par spectroscopie d'absorption 170
4 - Analyse des produits stables 175

C.3 - Interprétation des résultats

1 - Mécanisme possible de la protonation 183
2 - Espèces intermédiaires 184

C.4 - Conclusion 187

Références 189

CHAPITRE V - ETUDE DE COMPLEXES D'URANIUM

A - Réduction de $U(IV)(C_8H_8)_2$ dans le THF à température ambiante

A.1 - Structure de l'uranocène 192
A.2 - Propriétés oxydantes de $U(IV)(C_8H_8)_2$ 193
A.3 - Résultats 194

B - Réactivité vis-à-vis de H_2 et de N_2 de $(C_5Me_5)_2U(IV)Cl_2$

B.1 - Résultats 204
B.2 - Discussion 206

C - Réactivité vis-à-vis de N_2 de $UCp_3CH_3^- Li^+$ dans le THF en présence de Np^-Li^+

C.1 - Résultats 208

C.2 - Discussion 209

Références 211

- CONCLUSION GÉNÉRALE

CHAPITRE I

INTRODUCTION GENERALE

A - Intérêt du problème

Le problème de la fixation de l'azote est devenu sans aucun doute l'un des sujets les plus vastes et les plus complexes de la chimie des organo- métalliques. C'est aussi un domaine en pleine évolution. Le propos de cette introduction n'est pas de décrire de façon exhaustive la chimie des complexes du diazote, mais plutôt de donner une vue d'ensemble assez concise des principaux modèles chimiques, avec leurs apports mais aussi leurs limites, et qui s'avère nécessaire pour permettre ensuite une meilleure compréhension de l'objet de ce travail. Après un bref aperçu historique, nous nous limiterons essentiellement aux travaux de ces cinq dernières années qui ont énormément contribué à faire progresser les connaissances sur la structure et la réactivité des complexes de métaux de transition formés avec le diazote.

A l'origine ce sont les recherches des biologistes qui ont stimulé celles des chimistes. En effet, dans la nature certaines bactéries dites "libres", telles que les bactéries photosynthétiques bleues vertes (exemple : plectonema, gloeocapsa) / 1 /, ou qui vivent en symbiose dans les nodules des racines des plantes (exemple : rhizobium) / 2 /, peuvent fixer l'azote atmosphérique et le transformer en NH_3 qui est ensuite utilisé pour la synthèse des protéines végétales et animales. L'enzyme responsable de la fixation biologique de l'azote, la

"nitrogénase", a été isolée pour la première fois en 1960 / 3 /. Elle est constituée de deux protéines distinctes, l'une contenant du Fe et du Mo, l'autre contenant du Fe comme seul métal de transition. En présence d'agents réducteurs, comme le pyruvate, et de sources d'énergie telles que l'adénosine triphosphate (ATP), cette enzyme est capable de réduire la triple liaison de l'azote (énergie de dissociation = 225 Kcal/mole) en donnant NH_3 et aussi N_2H_4 selon des travaux récents / 4 /. Le mécanisme enzymatique par lequel le diazote est réduit en NH_3 est loin d'être clair / 5 / : on suppose que la protéine de Fe serait réduite par transfert des électrons provenant du pyruvate, puis s'associerait avec l'ATP et Mo^{++} pour former un complexe de potentiel redox plus grand. La protéine Fe-Mo fixerait le diazote sur un de ses sites - probablement le molybdène (état d'oxydation inconnu) - et réagirait ensuite avec la protéine Fe-Mg-ATP pour former le complexe de l'enzyme nitrogénase. Le diazote serait ensuite transformé en NH_3 par transfert des électrons du complexe nitrogénase et addition des protons du milieu.

A l'heure actuelle le but des chimistes est d'essayer d'obtenir des informations de base qui permettraient - à partir de modèles chimiques relativement plus simples - de mieux comprendre le fonctionnement de la nitrogénase et parallèlement de trouver des catalyseurs pour la synthèse d'amines ou de produits organo-azotés. Dans le contexte actuel, la possibilité de disposer d'une autre voie de synthèse de NH_3 est très attrayante, car le procédé HABER, qui nécessite des températures de 400°C à 500°C et des pressions de plusieurs centaines d'atmosphères, devient de plus en plus onéreux.

Devant l'importance croissante des problèmes démographiques et économiques, ces dernières années ont vu s'intensifier les recherches sur la fixation de l'azote tant dans le domaine biologique que chimique. De nombreuses publications / 6-10 / sont apparues sur ce sujet d'actualité qui se voit

maintenant inscrit dans les programmes prioritaires de recherches de nombreux pays / 11 /.

B - PRÉSENTATION DES MODÈLES CHIMIQUES

En 1960, ORGEL / 12 / avait prédit sur des bases théoriques l'existence de complexes contenant le diazote comme ligand. Pourtant ce n'est qu'en 1965 que ALLEN et SENOFF / 13 / isolent le premier complexe diazoté de ruthénium $\left[Ru(NH_3)_5N_2\right]^{2+}$. Dans les années qui suivirent un grand nombre de complexes diazotés formés avec des métaux de transitions tels que : Os(II), Rh(I), Fe(II), Ni(0) furent synthétisés. Un bref résumé de leurs études fera l'objet du premier paragraphe. Nous verrons dans le deuxième paragraphe que le diazote peut être réduit en N_2H_4 et en NH_3 en milieux aqueux ou aqueux alcoolique en présence d'hydroxides de Ti(II), Cr(II), V(II) et Mo(II). Si ces systèmes semblent a priori intéressants, car leurs comportements présentent beaucoup de similitudes avec le centre actif de la nitrogénase (dégagement d'hydrogène, effet inhibiteur de CO, réduction de l'acétylène en éthylène), par contre l'étude des mécanismes réactionnels y est très difficile étant donné l'instabilité des espèces intermédiaires qui interviennent dans les différentes étapes de la réduction de ces systèmes.

Les apports les plus marquants concernent sans aucun doute la découverte récente (1974) des réactions de protonation du diazote coordonné avec des complexes bien définis de métaux de transition (W, Mo) pour donner NH_3 et N_2H_4, et que décrit le troisième paragraphe.

Enfin une description des différentes hypothèses concernant les mécanismes de réaction du diazote en présence de certains ions de métaux de transition légers (groupes IV, V et VI) sera plus particulièrement donnée dans le quatrième paragraphe avec la présentation de ce travail.

B.1 - SYNTHESE ET CARACTERISATION DES COMPLEXES DIAZOTES

- La synthèse des complexes diazotés se fait généralement à partir de complexe de coordination métallique et d'agent réducteur sous atmosphère d'azote et à température ambiante / 9 / :

- Exemple

$$\left[MoCl_4(THF)_2\right] + PR_3 + N_2 + Mg \xrightarrow{THF} \left[Mo(N_2)_2\ (PR_3)_4\right]$$

où

THF = tétrahydrofuranne

PR_3 = PMe_2Ph, $PMePh_2$, $\frac{1}{2}\ Ph_2\ P\ CH_2\ CH_2\ P\ Ph_2$, ...

Elle peut se faire plus rarement par oxydation à partir d'un complexe d'hydrazine / 14-15 / :

$$\left[C_5H_5M(CO)_2\ N_2H_4\right] + 2H_2O_2 \xrightarrow[-40\,°C]{THF/Cu^{++}} \left[(C_5H_5M(CO)_2N_2\right] + 4H_2O$$

où

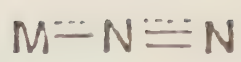
M = Mn, Re.

Dans le Tableau 1 on a rassemblé quelques exemples de complexes du diazote avec leurs caractérisations.

- Les différents modes de coordination du diazote dans ces complexes mono ou binucléaires sont, soit "end-on" comme dans le cas des complexes métalliques de CO, soit "side-on" comme dans le cas des complexes d'oléfines :

TABLEAU 1

Complexe	Couleur	Solvant	Stabilité	Référence
$\left[Ru^{II}(NH_3)_4(N_2)_2\right]^{2+}$	jaune	H_2O	instable à temp. ambiante	(16)
$\left[Os^{II}(NH_3)_5N_2\right]^{2+}$	jaune	H_2O	stable à l'air et en solution	(17)
$\left[(PPh_3)_3Co\right]_2N_2$	rouge sombre	Toluène Ether	stable en l'absence d'air. Se décompose entre 100-150 °C	(18)
$Co(II)(N_2(PMePh_2)_3$	brun	Toluène	stable en l'absence d'air	(19)
$Ir(N_2)Br(PPh_3)_2$	jaune	Benzène	stable à l'air	(20)
$Fe(II)_2N_2(PPh_3)_3$	jaune	Benzène	stable à l'air sec	(21)
$ReCl(N_2)(PMe_2Ph)_4$	jaune pâle	$CHCl_3$	très stable	(22)
$C_5H_5Re(Co)_2N_2$	jaune	C_6H_6, THF	modérément stable à l'air	(14b)
trans$\left[Mo(N_2)_2(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)_2\right]$	orange	faiblement soluble dans C_6H_6, THF ou acétone	modérément stable à l'air	(23)
cis$\left[W(N_2)_2(PMe_2PH)_4\right]$	jaune	C_6H_6	modérément stable à l'air	(23)
$N_2\left[Ni(P)(C_6H_{11})_3)_2\right]$	rouge	soluble dans C_6H_6	modérément stable à l'air	(24)
$\left[(C_5(CH_3)_5)_2\ Ti\right]_2N_2$	bleu foncé	Toluène hexane	existe en solution seulement à - 80 °C	(25)
$\left[(C_5H_5)_2TiN_2\right]_2$	bleu foncé	Benzène	existe en solution seulement dans le domaine 20-25 °C	(26)



(1) "end-on".

(2) "end-on bridging"

(3) "side-on"

(4) "side-on bridging"

La très grande partie des complexes diazotés connus jusqu'à présent sont exclusivement de type (1) ou (2). Les distances N-N sont très peu différentes (d = 1,10 à 1,12 Å) de celles de N_2 libre (d = 1,0975 Å) / 27-29 /. Il n'existe actuellement que trois exemples de complexes dans lesquels la coordination du diazote serait de type "side-on" / 30-32 /. La distance N-N y est beaucoup plus grande (1,35 Å).

On observe généralement une diminution de la fréquence de vibration infra-rouge caractéristique du diazote dans ces complexes / 33 / - qui se trouve dans le domaine 1900-2200 cm^{-1} - par rapport à celle de l'azote libre actif en Raman ($\nu(N\equiv N)$ = 2300 cm^{-1}) et qui est due à l'affaiblissement de la liaison N-N. La haute intensité de ces bandes infra-rouge peut être reliée au caractère polaire du diazote coordonné à l'ion métallique.

La liaison métal-azote est établie par le transfert des électrons de l'orbitale remplie $3\sigma_g$ du diazote vers les orbitales d vides du métal (précisément celles de type σ : c'est-à-dire les orbitales d_{z^2}, s et P_z) pour former la liaison σ (figure 1). La densité électronique sur le métal est réduite par la rétrocession ou "back-bonding" des électrons des orbitales d remplies du métal (précisément celles de type π, c'est-à-dire les orbitales d_{xz} et d_{yz}) vers les plus basses orbitales

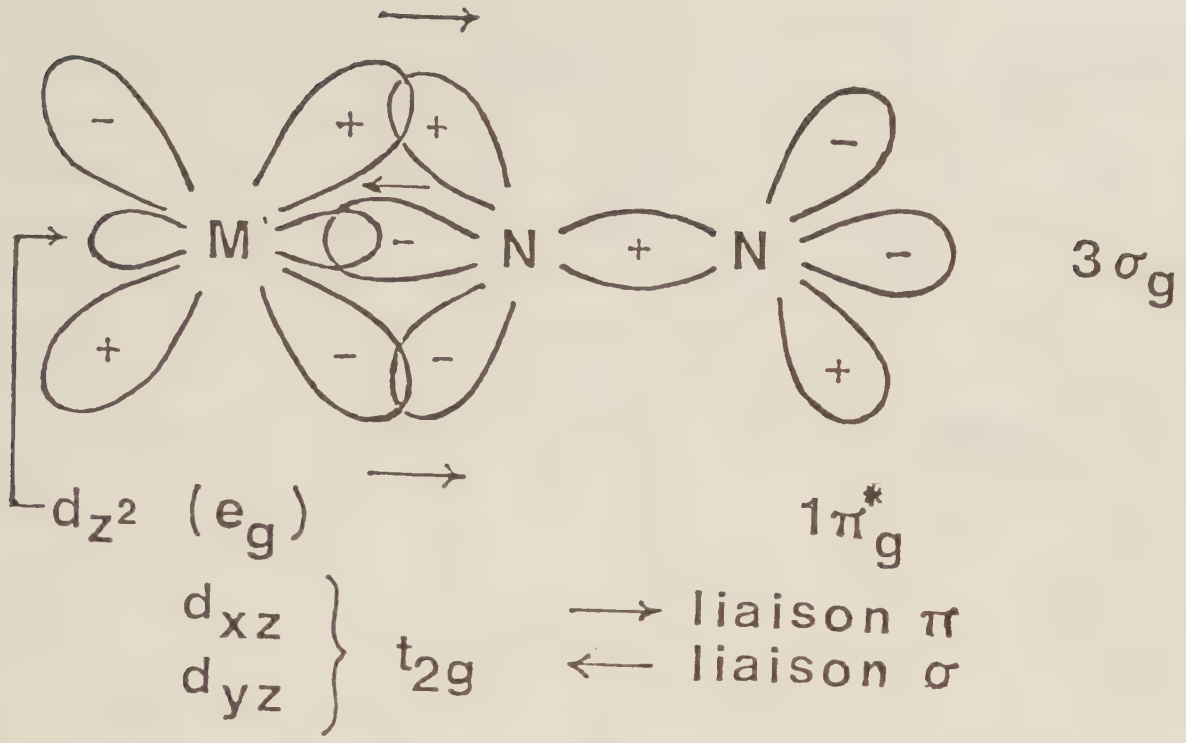


Figure 1

moléculaires non occupées $1\pi_g^*$ du diazote (figure 2). Des schémas d'orbitales montrent qu'il y a un meilleur recouvrement dans le cas d'une coordination "end-on", ce qui explique la stabilité plus grande de ce type de complexes par rapport aux mêmes complexes "side-on". Sur la base de diagrammes de corrélation, HOFFMANN et coll. / 34 / arrivent aux mêmes conclusions. Des calculs "ab-initio" récents sur des complexes diazotés de Fe, Co, Ni et Ti, montrent également que dans ce cas la coordination "end-on" est plus favorisée que la coordination "side-on" / 35 /.

La nature des coligands autour de l'ion métallique affecte de façon sensible la force de la liaison métal-azote. Les coligands donneurs π augmentent le transfert des électrons du métal vers le diazote / 36 / tandis que l'oxydation de l'ion métallique entraîne au contraire une diminution de la force de la liaison métal-azote / 37 /.

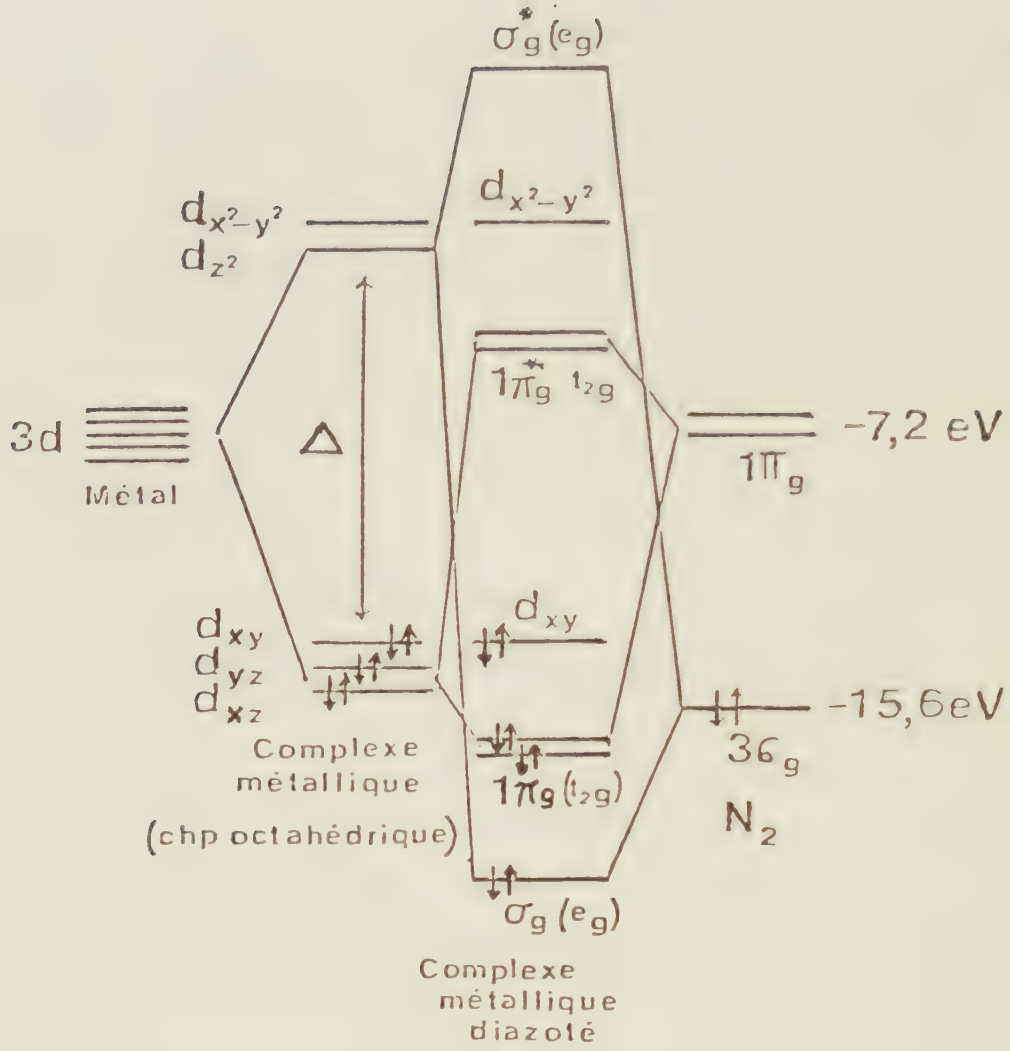


Figure 2

Bien que la légère augmentation de la distance N-N et la diminution de la fréquence de vibration I.R. indiquent que le diazote est "activé" dans ces complexes, dans la plupart des cas ce n'est pas suffisant pour entraîner sa réactivité et le diazote demeure stable vis-à-vis de la réduction. Les complexes formés avec les métaux de transition du groupe VIII sont particulièrement stables. C'est seulement avec des métaux de transition plus légers tels que Ti, V, Cr, etc..., que la réduction du diazote en NH_3 a lieu. Une explication à cela / 38 / est que la formation de complexes diazotés nécessitant que les orbitales d remplies du complexe métallique soient

suffisamment hautes en énergie pour avoir un bon recouvrement avec les orbitales $1\pi_g^*$ du diazote (figure 2), et que l'orbitale $3\sigma_g$ étant très basse en énergie, seuls les métaux de transition pour lesquels la séparation en énergie, Δ, entre les niveaux t_{2g} et e_g est grande, auront une probabilité élevée de former des complexes diazotés stables. C'est le cas des métaux de transition lourds des séries 4d, 5d, tels que : Re(I), Ru(II), Os(II). Par contre, les métaux de transition légers des séries 3d (Ti(II), V(II)) sont beaucoup plus réactifs et seulement des coligands à champs forts (Δ grand) pourront augmenter la stabilité de ces complexes. Bien que les résultats concernant la structure de ces complexes aient suscité un vif intérêt à l'époque, néanmoins ils ne peuvent pas être considérés comme de "bons modèles chimiques" car dans la plupart des cas le diazote est stable et non réductible en NH_3.

B.2 - REDUCTION DU DIAZOTE EN MILIEU PROTIQUE

Les travaux de SHILOV ont montré que les métaux de transition légers dans de bas états d'oxydation (Ti(II), Mo(III), V(II), Cr(II)) et en présence de ligands liés par l'oxygène catalysent la réduction du diazote en NH_3 / 39-40 /. Les composés d'autres métaux de transition sont inactifs. Bien qu'il soit impossible d'isoler des complexes intermédiaires, on suppose qu'il s'agirait de complexes binucléaires dans lesquels deux atomes de Mo(III) ou de V(II) seraient liés à la molécule N_2. L'intérêt du milieu aqueux, indépendamment de sa ressemblance avec le milieu naturel, est que le processus de réduction du diazote en N_2H_2, N_2H_4 et NH_3 est beaucoup plus favorable thermodynamiquement à cause de la solvatation des espèces (schéma 1). Néanmoins d'après SHILOV / 41 /, la valeur de l'enthalpie de formation du diimide (ΔH = 34 Kcal/mole) est trop élevée pour que celui-ci puisse être un intermédiaire dans la réduction du diazote. Récemment les effets isotopiques $^{15}N/^{14}N$ / 42 / qui ont été observés dans la réduction du diazote par des systèmes protiques incluant des complexes de Mo(III) et de V(II) ont exclu la dismutation du diimide comme étape intermédiaire.

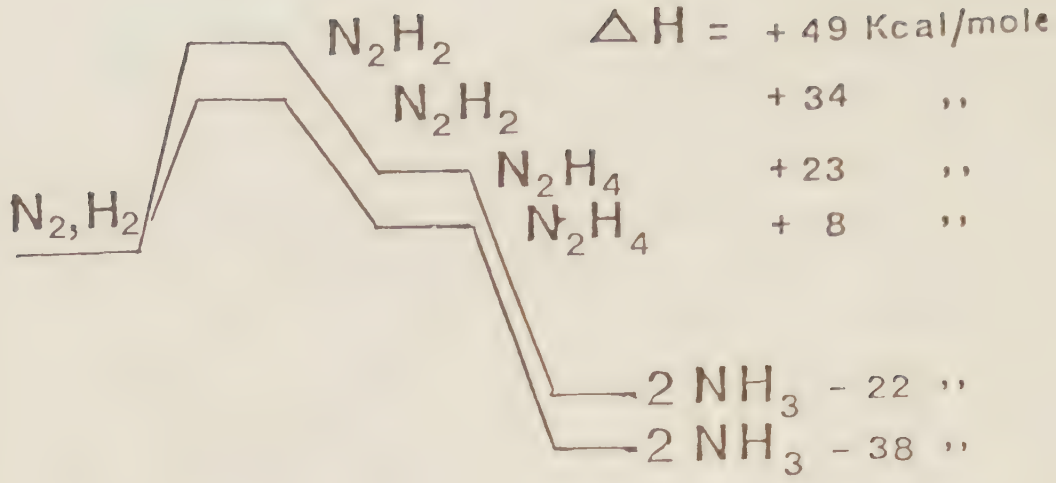


Schéma 1

de la réduction du diazote. En effet, en analysant la composition isotopique des produits finaux, les auteurs ont conclu que l'enrichissement observé en ^{15}N en hydrazine n'était pas dû à la formation intermédiaire de N_2H_2, mais à un effet isotopique dans la réduction partielle de N_2H_4 en NH_3. Cependant ces résultats sont en contradiction avec le mécanisme de formation de N_2H_4 par dismutation de N_2H_2 libre, proposé par SCHRAUZER / 43-44 / pour expliquer la réduction du diazote en milieu protique en présence d'hydroxides de V(II) et de Mg(II). Bien que le diimide ait été clairement impliqué par SCHRAUZER / 43-44 /, il n'y a pas de preuve directe de son existence, soit libre, soit lié entre 1 ou 2 atomes métalliques. On estime que l'enthalpie de formation de N_2H_2 peut cependant être considérablement abaissée par coordination à des métaux de transition, conduisant ainsi à une plus grande stabilité. Le mécanisme de telles réactions est loin d'être clair.

La réactivité de N_2H_4 en tant qu'intermédiaire a aussi beaucoup été étudiée par SHILOV et coll. / 45-47 / Les auteurs ont montré que N_2H_4 additionnée à une solution de complexe V(II)-pyrocatechol (pH = 10) était en 20 secondes complètement réduite en NH_3. La réduction du diazote à pression atmosphérique

en présence d'hydroxydes de V(II) - Mg(II) en solution aqueuse alcaline (20 % CH_3OH) a mis en évidence la formation de N_2H_4 à basse température (exemple : après deux heures de réaction : rendement en N_2H_4 : 38 % ; NH_3 : traces) et celle de NH_3 à température ambiante.

Les études cinétiques en présence d'hydrazine marquée isotopiquement, ont montré que l'ammoniac formé provient de la réduction de $^{15}N_2H_4$ libre / 46 /.

Par contre lors de la réduction du diazote dans la méthanol par le système Na(Hg) - $Ti(OH)_3$ - Mo(III) / 48 /, l'analyse des produits stables qui s'accumulent après plusieurs minutes, indiquent que N_2H_4 et NH_3 sont formés dans des processus parallèles. Le rôle du Mo(III) est de former un complexe intermédiaire $Mo(III)_2N_2$ qui est réduit par transfert des électrons provenant des ions Ti(III) entourant le complexe. Bien que l'amalgamme de Na soit capable de réduire N_2 en présence de Mo(III) sans $Ti(OH)_3$, les rendements sont généralement plus faibles qu'en présence de $Ti^{III}(OH)_3$ qui joue donc un rôle important dans le transfert des électrons du complexe $Mo(III)_2N_2$. Dans ce système N_2H_4 libre n'est pas une intermédiaire dans la réduction de N_2 en NH_3 : la vitesse de réduction de N_2H_4 libre est lente ($k \sim 5 \times 10^{-4}$ $M^{-1}.h^{-1}$), ce qui exclut que la vitesse élevée de formation de NH_3 puisse être due à la réduction de N_2H_4 libre formée intermédiairement. Selon les auteurs / 48 / il existerait deux sortes de centres actifs, l'un réduisant N_2 en N_2H_4 et l'autre réduisant N_2 en NH_3 directement. Leur nature chimique reste inconnue.

La réduction du diazote peut avoir lieu de façon efficace grâce à un mélange d'hydroxides de V(II) et Mg(II) / 49 / le V(II) jouant à la fois le rôle de réducteur et d'agent complexant. La réaction est rapide à température ambiante et pression atmosphérique d'azote (temps de réduction : 4' à 20'). A pressions plus élevées d'azote ($P(N_2)$: 100 atm., 20°C) la réduction en N_2H_4 et NH_3 est presque quantitative en quelques minutes (1' à 2') :

$$4V(II)(OH)_2 + N_2 + 4H_2O \xrightarrow{Mg(OH)_2} N_2H_4 + 4V(III)(OH)_3 \quad (1)$$

$$6V(II)(OH)_2 + N_2 + 6H_2O \xrightarrow{Mg(OH)_2} NH_3 + 6V(III)(OH)_3 \quad (2)$$

Les taux de transformation en N_2H_4 et NH_3 (moles de N_2H_4 ou de NH_3/moles de catalyseur), en général de l'ordre de 15 % à pression atmosphérique, peuvent atteindre 40 % à fortes pressions d'azote (P : 10 atm.).

Les composés d'hydroxides sont extraits du mélange après filtration.

La production de V(II) pouvant se faire par voie électrochimique à partir du V(III), la réaction (1) pourrait constituer une nouvelle voie de synthèse de N_2H_4. Il n'existe cependant pas de réactions catalytiques.

Un système particulièrement intéressant est celui du complexe V(II) pyrocatechol qui est capable de réduire N_2 en milieu homogène aqueux et alcoolique sous des conditions douces / 50-51 /. Les rendements maxima en NH_3 sont obtenus à pH 10 (60 % par rapport au V(II)). Le complexe vanadium (II) pyrocatechol est un agent réducteur relativement fort qui réagit avec les hydrogènes du milieu aqueux pour former V(III) et de l'hydrogène moléculaire. La réduction du diazote en NH_3 a donc lieu en compétition avec la formation d'hydrogène dont le rendement décroît lorsque la pression en N_2 est augmentée. Le rendement maximum en NH_3 (pH : 10, solvant : méthanol) correspond à 75 % du V(II) présent, tandis que les autres 25 % sont utilisés pour la formation de l'hydrogène.

La stoechiométrie globale de la réaction peut s'écrire :

$$8V(II) + N_2 + 8H_2O \longrightarrow 8V(III) + 2NH_3 + H_2 + 8OH^- \quad (1)$$

Les auteurs / 52 / ont suggéré un mécanisme dans lequel les ions V(II) seraient associés sous forme de tétramère - c'est-à-dire de quatre ions V(II) - avec le diazote. Celui-ci serait réduit en N_2H_4 par transfert des quatre électrons des quatre ions V(II) qui seraient oxydés en V(III). La formation de NH_3 serait due à la rencontre de deux tétramères : la liaison N-N serait rompue, six ions V(II) seraient utilisés pour la formation de NH_3 et les deux autres ions V(II) pour la formation de H_2.

Une comparaison des réactions du complexe V(II)-catéchol avec le centre actif de la nitrogénase indique de nombreuses analogies : dégagement d'hydrogène, effet inhibiteur de CO, réduction de l'acétylène en éthylène.

Le mécanisme suggéré de réduction de N_2 en N_2H_4 et même en NH_3 rejoint les considérations thermodynamiques de SHILOV / 53 / selon lesquelles le transfert simultané de quatre ou six électrons est probable. Néanmoins de tels transferts multi-électroniques semblent hautement improbables, qu'il s'agisse de complexes modèles ou du centre actif de la nitrogénase.

Soulignons que la stoechiométrie globale d'une réaction ne reflète absolument pas son mécanisme intime et qu'il est nécessaire de contrôler chaque étape. Si ces systèmes présentent certaines ressemblances avec le centre actif de la nitrogénase, par contre l'éclaircissement des mécanismes réactionnels y semble très difficile : non seulement il est exclu de pouvoir isoler des complexes intermédiaires, mais la rapidité des réactions rend difficile l'identification d'espèces en solution par le moyen des différentes techniques spectroscopiques et nécessite l'utilisation de méthodes de "Stopped-Flow". Souvent il s'agit de milieux hétérogènes. Enfin, en milieu protique, il devient quasiment impossible de distinguer l'étape de transfert des électrons à l'intérieur du complexe de l'étape d'addition des protons.

Par conséquent, ces mécanismes, souvent plus supposés que démontrés, sont à considérer avec beaucoup de réserves.

B.3 - REACTIVITE DU DIAZOTE DANS LES COMPLEXES DE MOLYBDENE ET DE TUNGSTENE

Grâce aux travaux de CHATT on connaît depuis 1974 un certain nombre de complexes diazotés de Mo et de W qui peuvent être protonés pour donner NH_3 et N_2H_4 / 54-56 /. L'équipe de CHATT a contribué pour une large part à l'éclaircissement des mécanismes de protonation du diazote dans des complexes métalliques bien définis.

Les complexes synthétisés sont des composés dihapto ($2N_2$/1 M) mononucléaires de type / 57-58 / :

$$M(N_2)_2\ (dppe)_2$$

où

M = Mo ou W

dppe = $Ph_2\ P\ CH_2CH_2\ P\ Ph_2$

Les quatre atomes de phosphore sont dans un plan équatorial et les deux diazotes dans un plan perpendiculaire. Ces complexes sont caractérisés par une forte bande infra-rouge (exemple : ν (N≡N) = 1970 cm^{-1} pour trans $\left[Mo(N_2)_2(dppe)_2\right]$) indiquant que les diazotes liés au site métallique sont devenus fortement asymétriques par transfert de charge provenant du métal à l'état d'oxydation (0). Le rôle des ligands phosphine - qui sont des accepteurs π - est de stabiliser les bas états d'oxydation de ces métaux.

La plupart de ces complexes mononucléaires réagissent avec les protons d'acides pour former un complexe hydrure avec dégagement d'azote/ 59 / :

$$\text{trans } \left[Mo(N_2)_2\ (dppe)_2\right] + HCl \longrightarrow \left[MoH(N_2)\ (dppe)_2\right] + N_2$$

ou peuvent donner lieu à un mélange de H_2 et de N_2, mais pas d'hydrures azotés. Ces réactions s'expliquent aisément compte tenu de la plus grande densité électronique du métal par rapport au diazote.

Toutefois, il existe certaines classes de complexes qui, sous des conditions définies, sont capables de donner N_2H_4 et NH_3 avec des rendements élevés ou même de réagir avec des produits alkylés pour donner des produits organiques / 60 /. Dans ces complexes l'influence du type de coligands sur la formation des hydrures azotés a été clairement montrée / 55-56 / : en présence de ligands phosphine bidentate tels que : $PPh_2CH_2CH_2Ph_2P$ la protonation s'arrête à l'étape N_2H_2 :

$$\left[W(N_2)_2\ (dppe)_2\right] \xrightarrow{HCl} \left[WCl_2(N_2H_2)\ (dppe)_2\right] + N_2$$

Tous les essais de protonation du complexe : $WCl_2(N_2H_2)\ (dppe)_2$ pour donner N_2H_4 et NH_3 ont échoué, même en présence de H_2SO_4 chaud / 54 /. Le métal semble trop fortement stabilisé dans ses bas états d'oxydation par les ligands phosphines et la réduction s'arrête à l'étape N_2H_2. Par contre, en présence de ligands phosphine monodentate tels que PMe_2Ph ou $PMePh_2$ la protonation aboutit à la formation de N_2H_4 ou de NH_3, les rendements variant avec la nature du solvant, de l'agent protonant et la température / 56, 61, 62, 63 /. Différents acides ont été employés (HCl, HBr, ...) ; les meilleurs rendements en NH_3 sont obtenus à 20°C en présence de H_2SO_4 dans le méthanol :

$$\text{trans } \left[Mo(O)(N_2)_2(PMePh_2)_4\right] \xrightarrow{H_2SO_4/MeOH} 2NH_3 + N_2 + Mo\ (VI...) \qquad (1)$$

0,7 mole NH_3/mole Mo, rendement : 35 %

$$cis\ \left[W(O)(N_2)_2(PMe_2Ph)_4\right] \xrightarrow{H_2SO_4/MeOH} 2NH_3 + N_2 + W\ (VI)\ \ldots \quad (2)$$

1,9 mole NH_3/mole W, rendement : 90 %.

La nature des produits finaux contenant le molybdène ou le tungstène n'a pas été identifiée.

Signalons toutefois que des travaux récents / 64 / sur la formation de NH_3 par protonation d'un complexe diazoté de molybdène $Mo(N_2)_2$(triphos)(L) (où triphos = $PhP(CH_2CH_2PPh_2)_2$ et L = PPh_3) ont conduit à l'isolation et la caractérisation du produit contenant le molybdène, la réaction pouvant s'écrire :

$$2Mo(N_2)_2(triphos)(L) + 8HBr \longrightarrow 2NH_4Br + 2MoBr_3(triphos) + 3N_2 + 2L$$

Dans ces complexes de Mo et de W, la protonation du diazote pour donner NH_3 dépend du remplacement des ligands phosphine monodentate donc moins fortement liés au métal, par des ligands qui se lient à travers l'oxygène (SO_4^{--}, OH^-, MeOH, ...) / 56 /. Les ligands phosphine accepteurs π sont progressivement remplacés par les ligands oxygènes donneurs π qui élèvent le niveau énergétique des électrons d sur le métal et permettent ainsi le transfert des électrons du métal vers le diazote qui est réduit et qui peut ensuite être protoné. La réduction du diazote en NH_3 n'a donc pas lieu à partir d'hydrure métallique et attaque du diazote par cet hydrure mais par protonation directe de la molécule de diazote réduite. Le transfert des électrons à l'intérieur du complexe est déclenché par le remplacement progressif des ligands phosphine par les ligands anioniques autour de l'ion métallique / 56 /.

Le mécanisme semble en assez bon accord avec les calculs théoriques de DUBOIS et coll. / 65 / qui prévoient que le site de protonation des complexes diazotés n'est pas nécessairement déterminé par la distribution des charges électroniques à l'intérieur du complexe, mais dépend de l'énergie des plus hautes orbitales moléculaires occupées (nous reviendrons sur ce point plus loin).

Les ligands oxygénés jouent certainement un rôle important en favorisant la réduction et la protonation du ligand diazoté en N_2H_4 et en NH_3 et on peut penser qu'il en est de même dans la nitrogénase / 66 /.

Dans ces complexes portant des ligands phosphine, les électrons sont déjà stockés sur le complexe et de tels changements d'états d'oxydation (O - VI) du métal semblent peu probables sur le site enzymatique. Notons qu'il s'agit ici de charges formelles dues à l'existence probable d'hydrures métalliques.

En utilisant différentes phosphines et acides tels que HCl, HBr, donneurs π beaucoup moins efficaces que les ions OH^- et SO_4^{--}, les chercheurs de l'équipe de CHATT ont ainsi synthétisé un certain nombre de complexes contenant tous le ligand N_2H_n (n = 1 à 3) / 61-62 /.

Exemple :

$$\text{trans } \left[W(O)(N_2)_2(PMePh_2)_4\right] \xrightarrow[CH_2Cl_2]{\text{excès HCl}} \text{trans } \left[WCl_3N_2H_3(PMePh_2)_2\right] + N_2.$$

Ces complexes réagissent avec H_2SO_4 dans le méthanol (réactions (3) et (4)) pour donner NH_3 dont les rendements (90 %) sont identiques à ceux obtenus à partir du complexe diazoté initial (réaction (2)) :

$$\text{trans } \left[WCl_3(N_2H_3)(PMe\ Ph_2)_2\right] \xrightarrow{H_2SO_4/MeOH} 2NH_3 + N_2 + W(VI) + \ldots \quad (3)$$

$$\text{trans } \left[WCl_2(N_2H_2)(PMe\ Ph)_3\right] \xrightarrow{H_2SO_4/MeOH} 2NH_3 + N_2 + W(VI) + \ldots \quad (4)$$

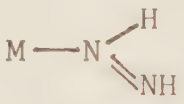
Dans ces deux exemples, la nature chimique des produits contenant le tungstène demeure inconnue.

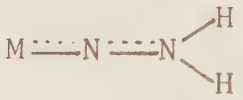
Les réactions (3) et (4) suggèrent que ces complexes pourraient être des intermédiaires dans la protonation du diazote en NH_3.

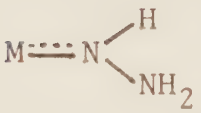
Bien que ces complexes n'ont pas tous été obtenus à partir des mêmes ligands phosphines et qu'il ne s'agisse ici que de mise en évidence indirecte, néanmoins LEIGH et coll. / 67 / ont reconstitué une base de schéma réactionnel montrant comment la triple liaison du diazote pouvait être dégradée par protonations et oxydations successives sur un seul site métallique :

(1) $M-N\equiv N$ (1)

(1) + H^+ $M=N\equiv NH$ (2)

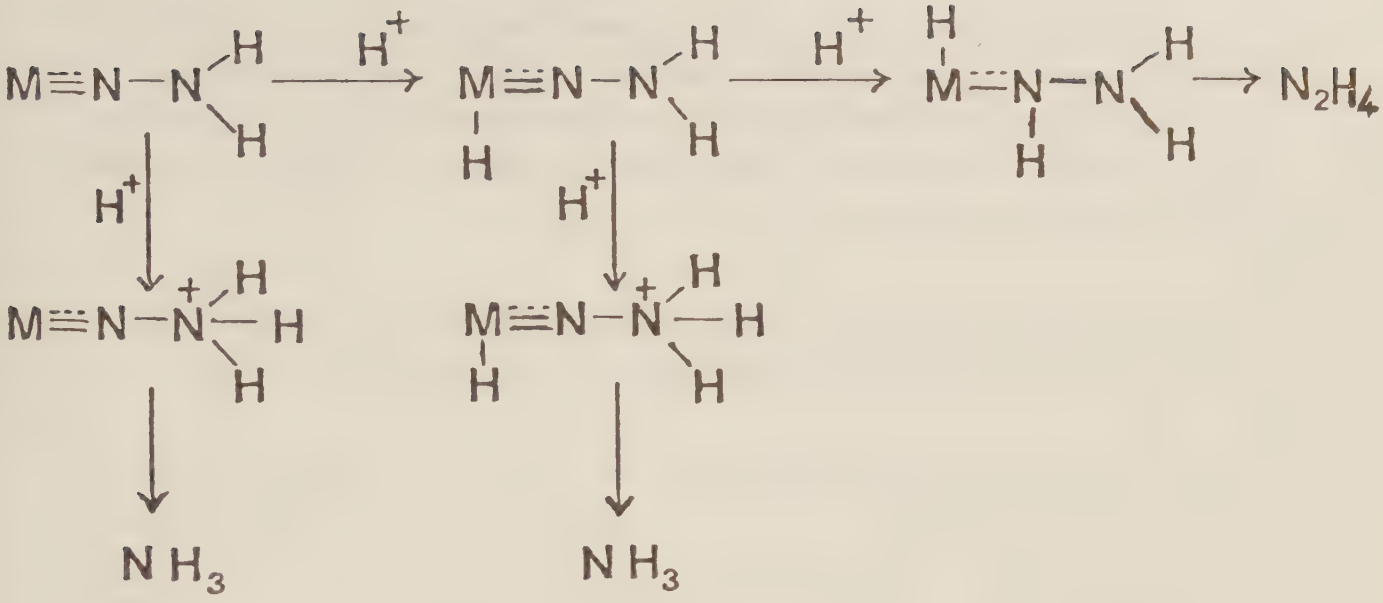
(2) + H^+  (3)

 (3')

(3) + H^+  (4)

(4) + H^+ $M\equiv NH + NH_3$ (5)

Très récemment d'autres auteurs / 68 / ont montré que le complexe $\left[WBr_2(NNH_2)\ (PMePh)_3\right]$ réagissait avec HCl dans le D.M.E. pour donner un complexe hydrure $\left[WHClBr(NNH_2)\ (PMePh)_3\right]Br$ dont la structure a été établie par RMN et analyses aux rayons X. Le traitement de ce complexe hydrure avec un excès de HCl dans le DME donne de l'hydrazine et de l'ammoniac avec des rendements identiques à ceux obtenus à partir du complexe : $\left[WBr_2(NNH_2)(PMePh)_3\right]$ (moles de N_2H_4/atome de W = 0,50 ; moles de NH_3/atome de W = 0,65). Sur la base de ces résultats, le mécanisme suivant a été proposé :



Les rendements en N_2H_4 et NH_3 variant non seulement avec la nature des coligands et des agents protonants, mais aussi avec l'ion métallique, le solvant et la température d'hydrolyse, illustrent la complexité et la subtilité des mécanismes mis en jeu. Il est clair que la protonation du diazote et la stabilisation des complexes intermédiaires nécessitent un équilibre très délicat entre le départ des ligands phosphine et leur remplacement par des ligands anioniques sans perte de diazote.

Des expériences récentes de mesures de potentiel d'oxydation / 69 / sur des complexes de type $\left[Mo(N_2)(dppe)_2\ L \text{ ou } X^-\right]$ (où L = ligand neutre et X^- = ligand anionique) ont permis de montrer que la réactivité du diazote coordonné pouvait être corrélée avec la richesse en électrons du complexe. Le potentiel d'oxydation $E_{1/2}$ ox d'une molécule est une mesure de sa richesse en électrons et peut être relié à l'énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée (H.O.M.O.).

C'est ainsi que pour des complexes tels que : $\left[Mo(N_2)(NCPr_n)(dppe)_2\right]$ le transfert de la densité électronique vers le diazote se fait sans perte de ligand :

$$\left[Mo(N_2)(NCPr_n)(dppe)_2\right] \xrightarrow[THF]{H_2SO_4} \left[Mo(N_2H_2)(NCPr_n)(dppe)_2\right]\left[(HSO_4)\right]_2$$

Par contre, dans le cas de complexes tels que : $[Mo(N_2)_2(dppe)_2]$, la protonation d'un diazote affaiblit la liaison entre l'ion métallique et le deuxième diazote, entraînant le départ de celui-ci sous forme de diazote neutre qui est remplacé par un ligand anionique :

$$[Mo(N_2)_2(dppe)_2] \xrightarrow[THF]{H_2SO_4} [Mo(N_2)(HSO_4^-)(dppe)_2] + N_2$$

Dans le cas de complexes très riches en électrons tels que : $[Mo(N_2)(SCN^-)(dppe)_2]$ l'énergie de H.O.M.O. est trop élevée pour que le diazote puisse être protoné et on aboutit à l'oxydation du métal avec perte du diazote.

La valeur de l'énergie de l'orbitale H.O.M.O. est par conséquent très critique. Le schéma de la figure 2 montre que la dernière orbitale moléculaire occupée dans le complexe diazoté est une orbitale d_{xy} de même énergie que les orbitales d remplies du complexe métallique. Or, l'une des conditions d'obtention de complexes diazotés stables est que précisément les orbitales remplies d_{xz}, d_{yz} et d_{xy} du complexe métallique soient suffisamment hautes en énergie pour avoir un bon recouvrement avec les orbitales $1\pi_g^*$ du diazote. L'énergie de cette dernière orbitale moléculaire remplie du complexe doit donc être suffisamment élevée pour que le complexe diazoté soit stable mais cependant pas trop pour qu'il puisse être protoné. Condition difficile à satisfaire et qui explique la difficulté des chimistes à trouver des complexes diazotés stables mais néanmoins réductibles en N_2H_4 et NH_3. De très faibles variations dans la valeur de Δ (figure 2) peuvent non seulement changer la stabilité du complexe diazoté comme l'avait déjà souligné CHATT / 38 /, mais également sa réactivité vis-à-vis d'agents protonants comme le montrent les mesures de potentiel d'oxydation / 69 /.

Bien que ces systèmes soient, au point de vue chimique, assez différents du site actif de la nitrogénase, néanmoins ils

renseignent sur la manière dont le diazote, fixé sur un site métallique, peut être progressivement réduit par le transfert interne des électrons provenant du complexe métallique, puis ensuite protoné par étapes successives pour donner NH_3 et N_2H_4.

B.4 - REACTIVITE DU DIAZOTE EN MILIEU APROTIQUE DANS LES COMPOSES DE TITANE, ZIRCONIUM ET VANADIUM

Il existe aujourd'hui un grand nombre de complexes de métaux de transitions (exemple : Ti, V, Cr, Zr, Fe) qui, en milieux hydrocarbures ou éthérés et en présence de réducteurs forts tels que les organo-magnésiens (C_2H_5MgBr, CH_3MgI), les métaux alcalins, les amalgammes (Na/Hg, Li/Hg, ...) où les anions hydrocarbures aromatiques (NaNp, LiNp) sont capables de fixer et de réduire le diazote / 70-74 /. Ces systèmes offrent l'avantage d'être efficaces, c'est-à-dire que les rendements en NH_3 et N_2H_4, qui dépendent des conditions de réactions, sont en général élevés (Tableau 2) même à pression atmosphérique et température ambiante. L'intérêt du milieu aprotique est qu'il permet de distinguer l'étape de réduction de l'étape de protonation.

TABLEAU 2

Métal	Agent réducteur	Solvant	P(N2) atm	Rendement NH3 moles NH3/moles de catalyseur	Réf.
$TiCl_4$	$(isoBu)_3$ Al	Heptane	150	0,25	/ 70 /
$(C_5H_5)_2Ti$	EtMgBr	Ether	1	0,70	/ 70 /
VCl_3	LiNp (R/M=3)	THF	120	0,90	/ 72 /
VCl_3	LiNp (R/M=7)	THF	120	2,0	/ 72 /
$CrCl_3$	LiNp (R/M=10)	THF	120	1,3	/ 72 /
$CrCl_3$	LiNp (R/M=10)	THF	1	0,4	/ 72 /
$TiCl_4$	LiNp (R/M=10)	THF	120	1,3	/ 72 /

Par contre, l'extrême labilité de ces systèmes rend difficile l'isolation des complexes métalliques diazotés. Et magré l'intérêt que suscite ces systèmes, peu de travaux sont parus ces dernières années. Néanmoins, pour une vue détaillée de l'ensemble des différents systèmes qui réagissent avec le diazote, on peut consulter l'article récent de Vol'Pin / 10 / car c'est essentiellement sous l'aspect des mécanismes réactionnels que l'on va présenter ici l'étude de ces systèmes.

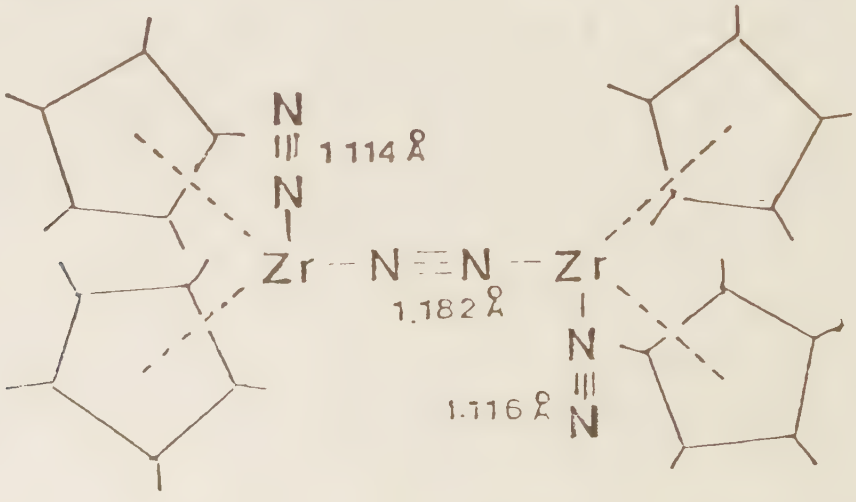
La plus grande partie des publications parues concerne les composés du titane qui sont particulièrement actifs. La plupart des expériences incluent des ligands alcoolates / 73 /, halogénures / 75 / ou des dérivés cyclopentadiényl / 76-80 /. L'influence du type de ligands (plus ou moins donneurs d'électrons) sur le rendement des produits stables n'a pas encore été établie de façon claire. L'influence fortement stabilisante apportée par les ligands cyclopentadiényl C_5H_5 et surtout pentaméthylcyclopentadiényl C_5Me_5 a permis l'isolation de complexes diazotés de type :

$$\{ \left[(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2Ti\right]_2 N_2 \} \qquad (I) \qquad / 27 /$$

et

$$\{ \left[(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2 ZrN_2\right]_2 N_2 \} \qquad (II)$$

L'analyse aux rayons X du composé (I) indique une structure "end-on bridging" dans laquelle la distance N-N est de 1,165 Å. La plus grande stabilité du composé (II) a permis de montrer par une étude soignée aux rayons X / 28 / que (II) consiste de deux groupes $(\eta^5\text{-}C_5Ne_5)_2 ZrN_2$ unis par le troisième diazote :



La longueur de la liaison (1,182 Å) du diazote "formant le pont" semblerait indiquer une réduction partielle de la liaison.

Une étude par RMN (^1H et ^{15}N) en température variable du complexe (II) en solution / 81 / montre que les groupements (η^5-C_5Me_5) subissent un changement de conformation. Ceci suppose une étape de dissociation-recombinaison des deux ligands diazotés terminaux qui devrait conduire également à un échange rapide entre ces deux diazotes. Les expériences par RMN (^{15}N) / 81 / sur le complexe (II) marqué avec $^{15}N_2$ confirme l'échange des ligands diazotés terminaux seulement avec $^{14}N_2$ libre. Le temps de vie de l'échange des diazotes terminaux est d'environ quelques minutes dans la toluène sous atmosphère d'azote.

Le traitement du composé (I) ou (II) avec HCl dans le toluène à -80°C donne respectivement : (η^5-$C_5Me_5)_2$ $TiCl_2$, (η^5-$C_5Me_5)_2$ $ZrCl_2$ avec N_2, N_2H_4 et un peu de NH_3 / 82 /.

Pour le composé (II), la stoechiométrie est proche de l'équation suivante :

$$\{ \left[(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2\ Zr(II)\ N_2\right]_2\ N_2 \} + 4HCl \longrightarrow$$

$$2\ (\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2\ Zr(IV)\ Cl_2 + 2N_2 + N_2H_4$$

Une question se pose évidemment concernant le mécanisme de formation de N_2H_4, notamment lequel des diazotes, "terminal" (t) ou "faisant le pont" (b) est réduit en N_2H_4. Les résultats des expériences sur le complexe (II) entièrement marqué avec $^{15}N_2$ / 82 / ont montré que ce n'est pas uniquement le diazote "formant le pont" qui est réduit en N_2H_4 et que la réaction peut s'écrire ainsi :

$$\{ \left[(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2\ Zr(N_2{}^t)\right]_2\ (N_2{}^b) \} + 4HCl \longrightarrow$$

$$(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2ZrCl_2 + 3/2\ N_2{}^t + \frac{1}{2}\ N_2{}^b + \frac{1}{2}\ N_2{}^tH_4 + \frac{1}{2}\ N_2{}^bH_4$$

Les auteurs / 82 / interprètent ces résultats par un mécanisme qui suppose la protonation d'un des ligands diazotés terminal, le départ de l'autre diazote et la formation d'un complexe intermédiaire symétrique de type (III) : $(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2Zr(N_2H)_2$. Après protonation, ce complexe libère une mole de N_2 et une mole de N_2H_4. Il n'existe pas de preuve directe de l'existence de ce complexe (III) et on ignore le mécanisme par lequel il se dismute en N_2 et N_2H_4, en particulier si le diimide N_2H_2 se forme comme intermédiaire. Les complexes de Ti et Zr de Bercaw / 79-82 / présentent certaines analogies avec les complexes de Mo et W synthétisés par l'équipe de CHATT et coll. / 55, 65, 83 / (deux diazotes à proximité d'un site métallique, N_2H_4 et NH_3 produits par simple protonation ...). Bien que les analyses montrent que les rendements de N_2H_4 et NH_3 varient notablement avec la nature de l'agent protonant et du solvant, il n'a pas été possible d'interpréter ces résultats. Il semble néanmoins que les anions jouent à l'étape de protonation un rôle aussi important que les protons. Les auteurs préconisent un mécanisme dans lequel l'anion de l'acide, s'approchant du métal, remplacerait les ligands C_5H_5 ou C_5Me_5. Les ligands anioniques donneurs faciliteraient alors le transfert des électrons vers le diazote et stabiliseraient les plus hauts états d'oxydation du métal.

Si les techniques de RMN (^{15}N et ^{1}H) ont permis d'obtenir des informations précises sur la structure de ces complexes, il reste néanmoins à déterminer la nature des complexes intermédiaires formés pour pouvoir proposer un mécanisme de réduction du diazote coordonné sur ces complexes métalliques de Ti et Zr.

Dans de nombreux systèmes la variation des rendements en NH_3 et en N_2H_4 en fonction des conditions de réactions indiquent que des complexes intermédiaires partiellement réduits et protonés peuvent être formés et que certains pourraient être "les précurseurs" de NH_3 et de N_2H_4. Les travaux de LEIGH et coll. / 67 / montrent que la protonation du diazote peut se faire selon différentes étapes faisant intervenir des additions d'un seul proton à la fois. Par analogie le mécanisme de la

réduction et de la protonation du diazote en milieu aprotique dans des systèmes moins bien définis peut être décrit de façon très générale par le schéma 2.

Mais les mécanismes réactionnels sont très différents selon les systèmes, sous l'influence de différents facteurs :

1 - Rôle du réducteur

Les premières expériences de Volpin et coll. (70-74) incluent des réducteurs très forts (Et Mg Br, n-Buli, $LiAlH_4$, Li/Hg...) souvent en très grand excès par rapport au métal de transition (Rapports R/M $\sim$ 10 et davantage). Le rapport de la quantité de réducteur à celle du métal est primordial. Des valeurs de l'ordre de 4 à 6 sont en général très suffisantes pour obtenir les rendements maxima en NH_3 [73]. Lorsque les valences basses des métaux de transition sont suffisamment stables, il ne devient plus nécessaire de fournir d'électrons "supplémentaires" pour réduire le diazote. Il y a lieu de tenir compte également du pouvoir réducteur du métal lui-même.

Un certain nombre de ces réducteurs forts peuvent réagir avec le solvant et former des produits de réactions secondaires qui pertubent la réduction du complexe diazoté. Différents agents réducteurs ont été testés sur les complexes de type $\{(Cp_2\ Ti\ R)_2\ N_2$ [84]$\}$ où (R = C_6H_5, 0-, m-, p- $CH_3C_6H_4$, C_6F_5,...). En présence d'un excès de i-PrMgCl, il y a diminution de l'activité du diazote et formation d'un hydrure de titane $(Cp_2\ Ti\ H_2)\ MgCl$ [84]. Avec le n-BuLi, il se forme le composé Cp_2TiH_2, ainsi que du butane et du butène, preuve d'une réaction parallèle avec formation intermédiaire du radical butyl très réactif. Ces réactions entraînent une diminution du rendement en NH_3. Par contre la réduction de $\{(Cp_2\ Ti\ R)_2\ N_2\}$ avec NaNp indique que le diazote est réduit de façon très efficace (90%). Le réducteur NaNp se comporte donc comme un simple donneur d'électrons et est bien approprié pour une étude mécanistique de tels systèmes qui nécessitent des réactions "nettes".

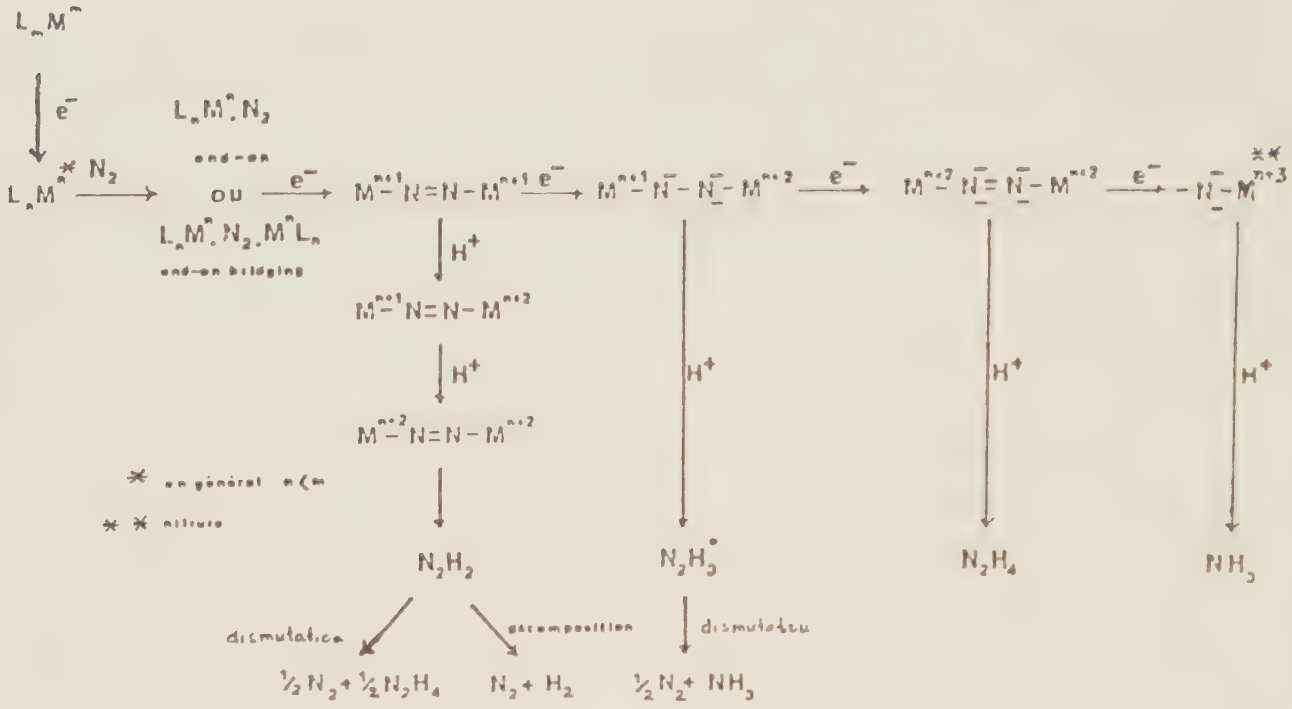


Schéma 2

2. Degré d'oxydation du métal de transition :

La nécessité de forts agents réducteurs entraîne que l'activation de N_2 est effectuée par des métaux de transitions dans de bas états d'oxydation. Alors qu'en milieu protique, la configuration électronique "optimale" du métal de transition semble être d^2 ou d^3[85], par contre en milieu aprotique où des réducteurs sont présents en solution - soit sous forme libre, soit sous forme complexée - il y a un plus grand nombre d'états d'oxydation des métaux qui sont capables d'activer le diazote.

L'état d'oxydation du métal de transition "actif" vis-à-vis de la fixation du diazote a été et demeure le sujet de beaucoup de discussions / 86-89 /.

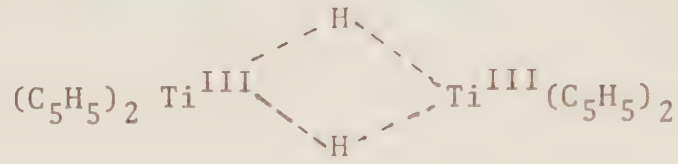
Dans la réaction de Cp_2TiCl_2 avec Et Mg Br, un complexe de Ti(O) $\left[Ti^{o}(C_5H_6)_2\right]$ a été postulé / 86 / comme l'espèce qui fixe le diazote. BAYER et SCHURIG / 87 / ont également proposé un complexe de Ti(O) pour la réduction de Cp_2TiCl_2 par les métaux alcalins en milieu THF. Par contre dans la réduction de $TiCl_3$.(3THF) et de VCl_3(3THF) par Mg, Ti(II) et V(II) semblent être les espèces actives qui fixent le diazote / 88 /. Il existe aussi les complexes de type $(Cp_2TiR)_2N_2$ - précédemment mentionnés - formés de façon réversible dans le toluène et qui sont un peu plus stables. Leurs spectres I.R. indiquent une structure centro-symétrique avec un diazote "ponté" entre 2 Ti(III) / 89 /. Une étude récente / 90 / par diffraction aux rayons X a montré que les deux atomes de titane sont liés de façon linéaire au diazote. Les distances interatomiques sont : Ti-N (1,962 Å) et N-N (1,162 Å).

3 - Formation d'hydrures métalliques

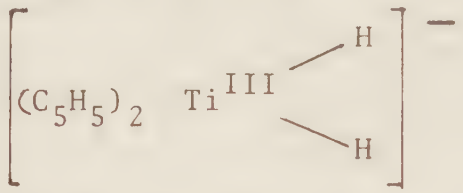
L'étude par RPE de la réduction du diazote par les systèmes VCl_3- LiNp et $CrCl_3$-LiNp dans le THF a montré que les complexes métalliques sont dans des états très réduits / 91-92 / : (V(II), V(I), V(O), ... V(-II)).

Les interactions des protons du naphtalène donnent une structure superhyperfine qui se superpose à la structure hyperfine du vanadium, montrant l'existence de composés de type bis-arène. L'hydrolyse de ces solutions confirment, par les mesures de H_2 et de D_2 dégagés que des hydrures métalliques se sont formés par abstraction d'hydrogène des ligands naphtalène / 92 /.

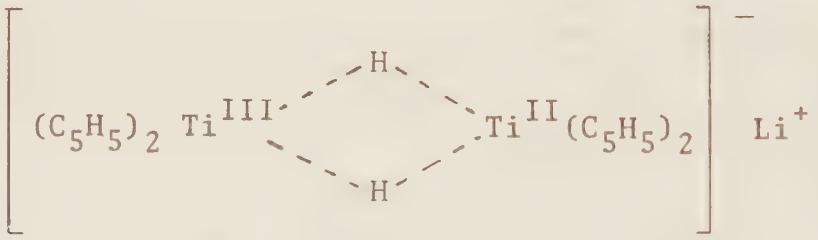
Par contre, la preuve de l'existence d'hydrures métalliques basés uniquement sur des mesures de RPE a été le sujet de diverses controverses. Le signal triplet observé dans la réduction du système Cp_2TiCl_2-EtMgBr a été attribué à un complexe di - μ-hydrido-bis-(dicyclopentadienyl-titane (III)) / 93 /.



Cette attribution n'a pas été confirmée et le spectre a ensuite été assigné à un complexe mononucléaire dihydrure / 94 / :



les H provenant du solvant (THF). Cette dernière attribution a été confirmée par OLIVE et al. / 95 /. Les mêmes auteurs ont préconisé que dans le système Cp_2TiCl_2-LiNp(THF)-N_2, un complexe dimérique contenant le titane dans différents états de valence / 91 /.



pourrait jouer un rôle central dans la fixation du diazote. Mais cette interprétation a été très controversée. Les hypothèses selon lesquelles ces espèces hydrures seraient réactives vis-à-vis du diazote n'ont pas été confirmées. Au contraire, l'effet inhibiteur de H_2 sur plusieurs systèmes / 87 / semble plutôt indiquer que la formation d'hydrures métalliques est en compétition avec la réduction du diazote.

UNGURENASU et coll. / 96 / ont montré que $(C_5H_5)_2TiCl_2$ qui peut être réduit au dimère $\left[(C_5H_5)_2Ti\right]_2$ forme un complexe avec le diazote $\left[((C_5H_5)_2Ti)_2\ N_2\right]$. En absence d'azote, le composé $\left[(C_5H_5)_2Ti\right]_2$ est converti en un composé dimère de type hydrure $\left[(C_5H_5)(C_5H_4)\ TiH\right]_2$ qui demeure "inactif" vis-à-vis du diazote. BERCAW et coll. / 80 / ont confirmé que le titanocène $\left[(C_5H_5)_2Ti\right]$, espèce très réactive, possède une forte tendance à se réarranger pour former le composé hydrure moins réactif : $\left[(C_5H_5)(C_5H_4)TiH\right]_2$.

4 - Complexes intermédiaires

Dans le cas de tels systèmes à la fois complexes et labiles, l'éclaircissement des mécanismes de réduction du diazote coordonné nécessite un travail méticuleux portant à la fois sur :

a. l'analyse des produits stables à chaque étape intermédiaire ainsi que le bilan de leurs transformations qui doit permettre de faire l'hypothèse de certains mécanismes.

b. la mise en évidence directe de complexes intermédiaires ou même leur isolation dans le cas de composés plus stables.

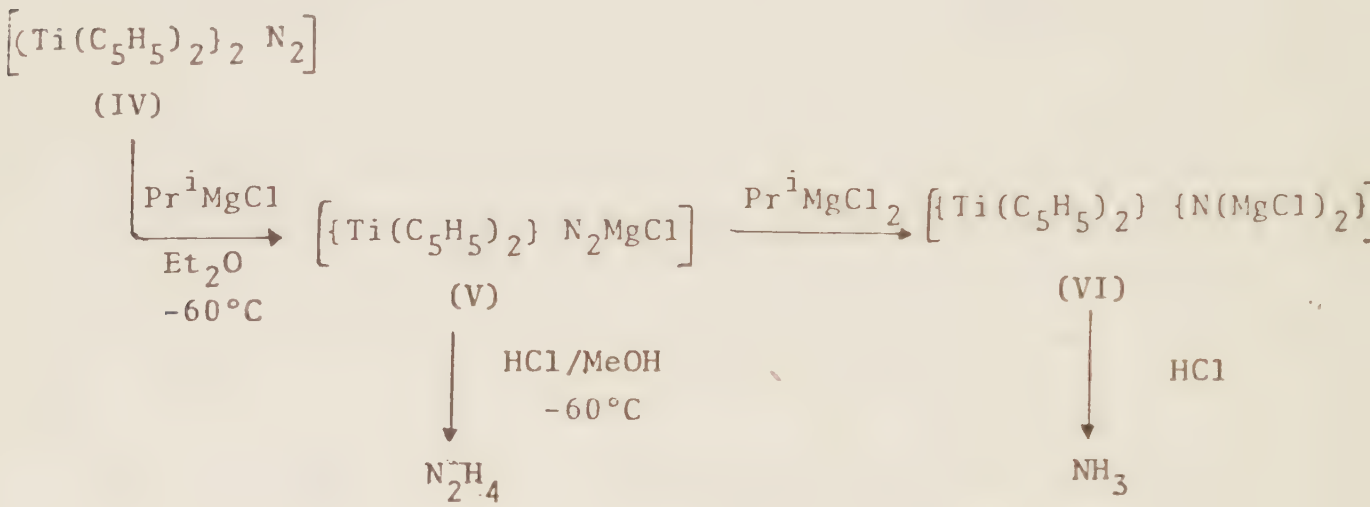
Dans la réaction de $(C_5H_5)_2TiCl_2$ avec MeMgI dans l'éther en présence d'azote, SHILOV et coll. / 97 / ont isolé un complexe binucléaire paramagnétique $\{(Ti(C_5H_5)_2)_2\ N_2\}$. Ce complexe montre une bande d'absorption infra-rouge à $1255cm^{-1}$ qui appartient à la vibration N-N et présente une structure distordue, a priori assez étonnante pour un complexe contenant un diazote "faisant le pont" (b) entre deux atomes métalliques. Ce complexe instable réagit avec HCl dans MeOH à -60°C pour donner N_2 et N_2H_4 en quantités égales et avec HCl dans l'éther à -60°C pour donner principalement N_2 et NH_3 / 98 /. Les auteurs interprètent ces résultats en supposant que le diimide N_2H_2 est formé au moment de l'hydrolyse (réaction 1) et qu'ensuite il se dismute en N_2 et N_2H_4 ou en N_2 et NH_3 selon les conditions de réactions (réactions (2) et (3)) :

$$\{(Ti(C_5H_5)_2)_2N_2\} + 2HCl \longrightarrow 2(C_5H_5)_2\,TiCl + N_2H_2 \qquad (1)$$

$$2N_2H_2 \longrightarrow N_2 + N_2H_4 \qquad (2)$$

$$3N_2H_2 \longrightarrow 2N_2 + 2NH_3 \qquad (3)$$

Le complexe $\left[\{Ti(C_5H_5)_2\}\ N_2\right]$ (IV) serait un intermédiaire dans la réduction du diazote et le précurseur du diimide. Ce complexe (IV) peut être réduit plus loin par Pr^iMgCl en un autre complexe intermédiaire (V) qui, après hydrolyse par HCl dans MeOH à -60°C libère essentiellement N_2H_4. Le composé (V) peut encore être réduit par un excès de Pr^iMgCl en un complexe de type nitrure (VI) qui s'hydrolyse en NH_3. La séquence suivante est proposée / 98 / :



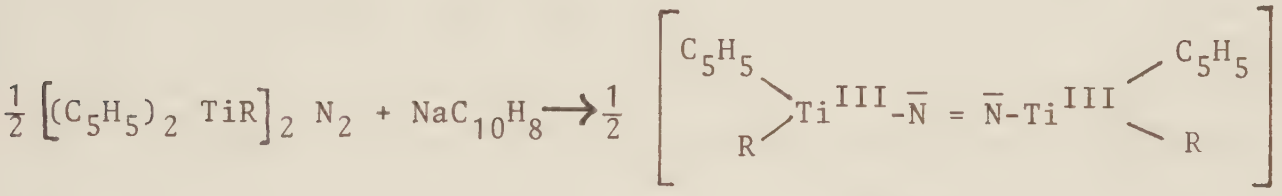
(Rendement = 80 %)

Il s'agit de complexes bimétalliques dans lesquels les groupements cyclopentadiényl restent liés au métal.

Par contre, VAN DER WEIJ et coll. / 99-100 / en étudiant la réduction du complexe $(Cp_2TiR)_2\ N_2$ par NaNp (où R = C_6H_5,

C_6F_5, O, m, -p $CH_3C_6H_4$, ...) arrivent à des conclusions assez différentes. Les mécanismes postulés sont basés sur la variation des rendements en NH_3 et en N_2H_4 suivant les conditions d'hydrolyse (température, temps de réaction, ...) et sur l'obtention de $CpTiCl_3$ parmi les produits de réaction.

La première étape de réduction est caractérisée par la perte d'un groupement cyclopentadiényl avec la formation d'un complexe de type "diazène" (VII) précurseur du diimide (réaction (1)) / 84 :



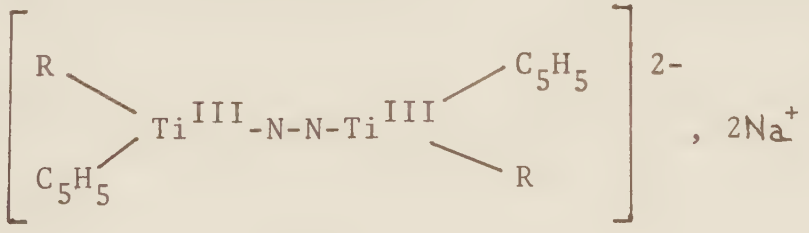
(VII)

$$+ (C_5H_5)Na + C_{10}H_8 \qquad (1)$$

L'hydrolyse du complexe (VII) produirait le diimide N_2H_2 qui se décomposerait selon la réaction suivante (2) :

$$3N_2H_2 \longrightarrow 2NH_3 + N_2 \qquad (2)$$

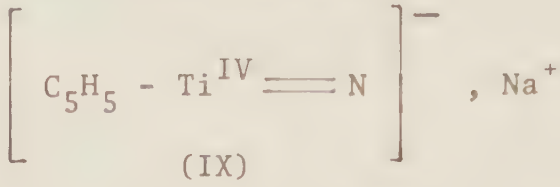
Le complexe (VII) est réduit par NaNp en une espèce qui après hydrolyse avec HCl (temps de réaction = 4 h, -78°C) donne $CpTiCl_2$ et N_2H_4 (90 %). Le composé (VIII) a été proposé comme précurseur possible de l'hydrazine / 84 / :



(VIII)

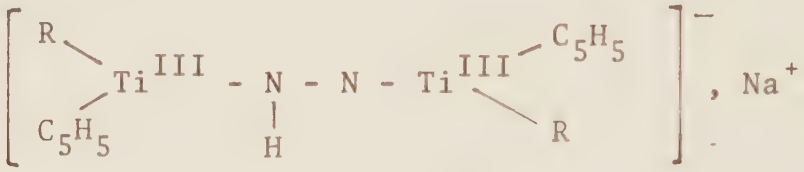
Cependant à température ambiante la réaction de $\left[\{(C_5H_5)_2\ TiR\}_2\ N_2\right]$ avec NaNp produit après hydrolyse (HCl/H_2O) de l'hydrazine (30 %) et de l'ammoniac (60 %), ce qui semble indiquer que le précurseur (VIII) de l'hydrazine est stable

seulement à basse température. A température ambiante il se scinderait en deux pour donner naissance à une espèce nitrure de type (IX) précurseur de l'ammoniac :

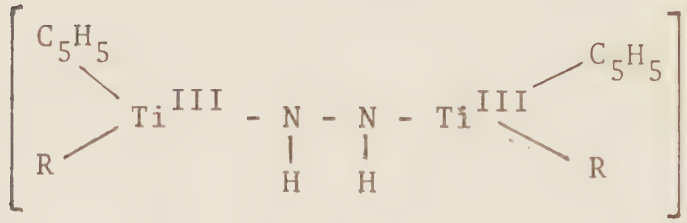


(IX)

Pour déterminer l'origine de N_2H_4 à température ambiante, les expériences de protonation ont été conduites avec des acides faibles (pKa = 20) qui n'attaquent pas la liaison Ti-N ou Ti-R. L'analyse des produits stables indique que les précurseurs de N_2H_4 présents à température ambiante pourraient correspondre à des espèces partiellement protonées, par exemple de type (X) ou (XI) :



(X)



(XI)

Qu'il s'agisse du système de SHILOV / 98 / ou de VAN DER WEIJ / 100 /, il est certain que la séquence des étapes du mécanisme de réaction est loin d'être claire.

De même, dans l'étude du système $TiCl_4$-LiNp(THF) + N_2, RUMMEL et coll. / 74 / ont cherché à mettre en évidence les précurseurs de NH_3 et de N_2H_4 qui sont formés dans de bons rendements après hydrolyse du milieu à basse température. Sur la base de mesures de fractionnements isotopiques / 101 /, les

auteurs ont tenté d'apporter la preuve indirecte de la formation de l'espèce intermédiaire N_2H_2 dans le mécanisme de la réduction du diazote par $TiCl_4$.

En résumé de ce type de systèmes, il ressort qu'il existe un grand nombre de complexes diazotés - la plupart binucléaires - à partir desquels il est aisé d'envisager la formation de NH_3 et de N_2H_4 avec des rendements élevés, ceux-ci dépendant de facteurs variés tels que : la nature de l'argent réducteur, de l'ion métallique, de l'agent protonant, la température d'hydrolyse, ..., de manière analogue aux complexes de Mo(0) et de W(0) de CHATT.

Cependant les résultats des analyses des produits stables et les arguments avancés favorisant l'existence de certains complexes intermédiaires ne permettent pas d'éclaircir les mécanismes de réaction qui demeurent très controversés dans un grand nombre de systèmes, les espèces intermédiaires intervenant dans les différentes étapes de la réduction et de la protonation étant trop instables pour être isolables.

Il est néanmoins possible, en utilisant d'autres méthodes que l'on va maintenant décrire, d'étudier ces systèmes labiles qui devraient, par ailleurs, permettre de dégager des voies importantes en application, par une compréhension approfondie des mécanismes réactionnels. C'est en effet parmi ces composés instables que l'on peut espérer trouver les meilleurs systèmes catalytiques.

C - But du travail

L'objet de ce travail est d'essayer de comprendre le mécanisme de la réduction en NH_3 et/ou N_2H_4 du diazote fixé sur un complexe métallique par l'identification des espèces intermédiaires. On s'est orienté en particulier sur la mise en évidence des précurseurs de NH_3 et de N_2H_4 et sur l'obtention de

renseignements concernant la structure et la réactivité des complexes aux différentes étapes de la réduction et de la protonation par l'addition de gaz HCl.

Les réactions chimiques ont été soigneusement contrôlées, non seulement par l'analyse des produits stables et leur bilan à chaque étape, mais surtout pas l'addition dans le milieu de quantités stoechiométriques et très progressives d'électrons sous forme de réducteurs chimiques, et de protons sous forme de gaz HCl qui permet de maintenir l'homogénéité de la solution. Grâce à la fois à la diversité des techniques spectroscopiques (R.M.N. (1 H), R.P.E. et spectroscopie d'absorption) dont on peut disposer au laboratoire, et grâce aussi à la conception originale d'appareils spécialement créés pour cette étude et dont on trouvera la description dans le Chapitre II, il devient alors possible de suivre l'évolution de la réaction et de mettre en évidence directement en solution les différentes espèces intermédiaires proposées dans les mécanismes réactionnels d'un certain nombre de systèmes labiles.

La mise au point de ces techniques offre donc maintenant la possibilité d'étudier des complexes ou systèmes "instables".

D - SYSTÈMES ÉTUDIÉS

On a choisi d'étudier le système de VAN TAMELEN / 73 / :

$$Ti^{IV}(OC_3H_7)_4 + Na^+Np^- + N_2 \xrightarrow[\text{température ambiante P. atm.}]{\text{THF}} NH_3 \text{ et } \underset{\text{après hydrolyse}}{N_2H_4}$$

L'intérêt de ce système est de permettre la fixation et la réduction du diazote de manière très efficace (65 % NH_3 soit 0,65 moles de NH_3 par mole de titane) et dans des conditions douces comme dans la nature, c'est-à-dire à pression atmosphé-

rique et température ambiante. Un processus cyclique de fixation à même été développé / 102 / à partir d'isopropanolate de titane (IV), de réducteur Na^+Np^- et d'alcool isopropylique qui joue le rôle de donneurs de protons. Le titane (état d'oxydation inconnu) est régénéré après addition de Na^+Np^- ou de sodium métallique, permettant ainsi l'obtention de 3,4 moles de NH_3 par mole de titane avec 5 cycles. Globalement on peut écrire la réaction :

$$N_2 + 6Na^+Np^- + 6\ (CH_3)_2CHOH \xrightarrow{Ti^{n+}} 2NH_3 + 6Np + 6(CH_3)_2\ CHO^-$$

A ce jour il n'existe aucune étude de mécanisme sur ce système. L'avantage du milieu aprotique est qu'il permet de distinguer les étapes de transfert des électrons des étapes de transfert de protons. L'étude de ce système qui fera l'objet du Chapitre IV est d'essayer de mettre en évidence les différents complexes intermédiaires susceptibles d'être formés lors de la protonation du complexe diazoté métallique tels que les complexes de type : diazénido (N = NH), diazène (NH = NH), hydrazido (2-) ($N-NH_2$), hydrazido (1-) ($NH-NH_2$), etc..., qui sont les précurseurs de l'ammoniac et de l'hydrazine. On essayera également d'identifier les états d'oxydation intermédiaires des complexes métalliques formés lors de la réduction et de la protonation, nature et nombre des ligands autour du centre métallique.

Le Chapitre III portera sur les propriétés de l'hydrazine qui est une intermédiaire dans la réduction du diazote en NH_3 / 73, 45-47 / et, par conséquent, susceptible de jouer un rôle très important dans le mécanisme réactionnel. L'intérêt de cette étude, qui est double, est de :

1. Etudier les propriétés d'oxydo-réduction de N_2H_4 à la fois sous forme libre et coordonnée avec les complexes de titane et de vanadium qui sont particulièrement actifs vis-à-vis du diazote tels que les systèmes de VAN TAMELEN / 73 / et de

OLIVE / 91-92 /. Les études porteront à la fois sur les propriétés spectroscopiques et de réactivité de l'hydrazine libre et complexée.

2. Favoriser l'identification des complexes diazotés formés intermédiairement à l'étape de protonation en établissant une comparaison avec les propriétés spectroscopiques et de réactivité des complexes hydrazinés étudiés dans le Chapitre III.

Les expériences décrites dans le Chapitre V sur les complexes organométalliques de l'uranium s'intègrent dans une étude beaucoup plus générale entreprise au Laboratoire Associé de M. FOLCHER et à laquelle on a pu apporter une contribution grâce précisément aux techniques nouvellement mises au point pour l'étude des complexes organométalliques labiles du titane et de l'azote.

Un des intérêt majeurs de la chimie organométallique des actinides réside dans la variété des états d'oxydation des éléments 5f . S'il existe à l'heure actuelle un grand nombre de complexes d'actinides à la valence (IV) incluant des liaisons σ et des liaisons π, par contre les complexes de l'état d'oxydation (III) sont beaucoup plus rares / 103 / compte tenu des difficultés de synthèse et de leur très grande réactivité vis-à-vis de l'oxygène, ce qui nécessite des précautions particulières. Il n'est plus nécessaire de rappeler à ce jour, l'intérêt que présente la synthèse de tels composés qui sont des intermédiaires particulièrement réactifs dans un grand nombre de réactions catalytiques ou photochimiques / 104-105 /.

Nos expériences ont porté sur l'obtention de complexes d'uranium (III) incluant des ligands cyclooctatétraène C_8H_8 et pentaméthylcyclopentadiényl C_5Me_5 en présence des mêmes réducteurs chimiques que ceux employés pour la réduction des complexes de l'azote. Outre la synthèse de ces complexes, il semblait intéressant d'étudier leur réactivité vis-à-vis de

molécules insaturés et notamment vis-à-vis de l'azote. Des travaux récents / 106 / indiquent d'ailleurs de nombreuses analogies entre les complexes pentaméthylcyclopentadiényl de titane, zirconium et ceux d'uranium et de thorium. Dans le cas des organoactinides, on peut même s'attendre, compte tenu des nombres de coordination et des rayons ioniques plus grands comparés à ceux des métaux de transition, à une réactivité chimique renforcée. En Septembre 1980, au cours d'une conférence, T.J. MARKS faisant part de l'existence de complexes d'uranium réagissant avec le diazote. Nous présentons ici les résultats de ces expériences.

REFERENCES

/ 1 / M.S. McKEE, "Nitrogen Metabolism in Plants", Oxford Univ. Press, Londres et New York, 1962.

/ 2 / R.C. BURNS et R.W.F. HARDY, "Nitrogen Fixation in Bacteria and higher plants", Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1975.

/ 3 / R.R. EADY et B.E. SMITH, "Physico-chemical properties of nitrogenase and its components". Extrait de "A treatise of dinitrogen fixation". Section II : Biochimie, p. 399. Ed. par R.W.F. HARDY, F. BOTTOMLEY et R.C. BURNS (copyright 1979 par Wiley & Sons).

/ 4 / R.N.F. THORNELEY, R.R. EADY et D.J. LOWE, Nature, 1978, 252, 557.

/ 5 / R.C. BURNS, "Mechanism of dinitrogen fixation". Extrait de "A treatise of dinitrogen fixation". Section II : Biochimie, p. 491, Ed. par R.W.F. HARDY, F. BOTTOMLEY et R.C. BURNS (copyright 1979 par Wiley & Sons).

/ 6 / A.E. SHILOV, Russ. Chem. Reviews, 1974, 43 (5), 378.

/ 7 / J. POSTGATE, La Recherche, 1976, 66 (7), 335.

/ 8 / W.J. BRILL, Scientific American, 1977, 68.

/ 9 / J. CHATT, J.R. DILWORTH et R.L. RICHARDS, Chem. Reviews, 1978, 78 (6), 589.

/ 10 / M.E. VOL'PIN, J. Organometal Chem., 1980, 200, 319.

/ 11 / F. GROS, F. JACOB et P. ROYER, "Sciences de la vie et de la Société", Rapport au Président de la République, 1979.

/ 12 / L. ORGEL, "Transition Metal Chemistry", 1960, p. 137. Methuen, Londres.

/ 13 / A.D. ALLEN et C.V. SENOFF, Chem. Commun., 1965, 621.

/ 14 / D. SELLMANN
a) Angew. Chem. Interval. Edit., 1971, 10, 919.
b) J. Organometal. Chem., 1972, C27, 36.

/ 15 / D. SELLMANN et G. MAISEL, Zeitschr. Naturf., 1972, 27b, 465.

/ 16 / J.E. FERGUSSON et J.L. LOVE, Chem. Commun., 1969, 399.

/ 17 / A.D. ALLEN et J.R. STEVENS, Chem. Commun., 1967, 1147.

/ 18 / M. ARESTA, C.F. NOBILE, M. ROSSI et A. SACCO, Chem. Commun., 1969, 687.

/ 19 / M. ROSSI et A. SACCO, Chem. Commun., 1969, 471.

/ 20 / J. CHATT, D.P. MELVILLE et R.L. RICHARDS, J. Chem. Soc., (A), 1969, 2841.

/ 21 / A. SACCO e- M. ARESTA, Chem. Commun., 1968, 1223.

/ 22 / J. CHATT, J.R. DILWORTH et G.J. LEIGH, Chem. Commun., 1969, 687.

/ 23 / M. HIDAI, K. TOMINARI et Y. UCHIDA, J. Amer. Chem. Soc., 1972, 94, 110.

/ 24 / P.W. JOLLY et K. JONAS, Angew. Chem., 1968, 80, 705.

/ 25 / J.E. BERCAW et H.H. BRINTZINGER, J. Amer. Chem. Soc., 1971, 93, 2046.

/ 26 / E.E. VAN TAMELEN, Amer. Chem. Soc. Monogr., 1971. 100, 95.

/ 27 / R.D. SANNER, D.M. DUGGAN, T.C. McKENZIE, R.E. MARSH et BERCAW, J. Amer. Chem. Soc., 1976, 98, 8358.

/ 28 / J.M. MANRIQUEZ, R.D. SANNER, R.E. MARSH et J.E. BERCAW, J. Amer. Chem. Soc., 1976, 98, 8351.

/ 29 / J.D. ZEINSTRA, J.H. TEUBEN et F. JELLINEK, J. Organometal. Chem., 1979, 170, 39.

/ 30 / C. KRUGER et Y.H. TSAY, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1973, 12, 998.

/ 31 / K. TONAS, D.J. BRAUER, C. KRUGER, P.J. ROBERTS et Y.H. TSAY, J. Amer. Chem. Soc., 1976, 98, 74.

/ 32 / M.J.S. GYNANE, J. JEFFREY et M.F. LAPPERT, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1978, 34.

/ 33 / M.M. TAQUI KHAN et A.E. MARTELL, "Homogeneous Catalysis by metal complexes, 1974, vol. 1, Chap. 3, p. 260 (Acad. Press New York et Londres).

/ 34 / a) R. HOFFMANN, M.M.L. CHEN et D.L. THORN, Inorg. Chem., 1977, 16, 503.
b) D.L. DUBOIS et R. HOFFMANN, Nouv. J. Chim., 1977, 1, 479.

/ 35 / H. VEILLARD, Nouv. J. Chim., 1978, 2, 215.

/ 36 / J. CHATT, G.J. LEIGH et R.L. RICHARDS, J. Chem. Soc., (A), 1970, 2243.

/ 37 / J.A. STANKO et T.W. STARINSHAK, Inorg. Chem., 1969, 8, 2156.

/ 38 / J. CHATT et G.J. LEIGH, Chem. Soc. Rev., 1972, 1 (1), 121.

/ 39 / L.A. NIKONOVA, A.G. OVCHARENKO, Kinet. Katal., 1972, 13, 1602.

/ 40 / Kh. M.A. BRIKENSHTEIN, N.T. DENISOV, O.N. EFIMOV, G.V. NIKOLAEVA, A.K. SHILOVA et N.I. SHUVALOVA, Kinet. Katal., 1976, 17 (3), 634.

/ 41 / G.I. LICHTENSHTEIN et A.E. SHILOV, Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Biol., 1971, 518.

/ 42 / L.A. NIKONOVA, S. RUMMEL, A.E. SHILOV et M. WAHREN, Nouv. J. Chim., 1980, 4 (7), 427.

/ 43 / S.I. ZONES, T.M. VICKREY, J.G. PALMER et G.N. SCHRAUZER, J. Amer. Chem. Soc., 1976, 98, 7289.

/ 44 / S.I. ZONES, M.R. PALMER, J.G. PALMER, J.M. DOEMENY et G.N. SCHRAUZER, J. Amer. Chem. Soc., 1978, 100, 2113.

/ 45 / A.E. SHILOV, "A treatise of dinitrogen fixation", Section 1 : Chimie-physique et inorganique", p. 31. Ed. par R.W.F. HARDY, F. BOTTOMLEY et R.C. BURNS (copyright 1979 par J. Wiley et Sons).

/ 46 / N.T. DENISOV, G.G. TEREKHINA, N.I. SHUVALOVA et A.E. SHILOV, Kinet. Katal., 1973, 14, 939.

/ 47 / N.T. DENISOV, N.T. SHUVALOVA, T.V. BUTENKOVA, Kinet. Katal., 1974, 15, 1470.

/ 48 / G.W. NIKOLAEVA, O.N. EFINOV, Kh. M.A. BRIKENSHTEIN et A.E. SHILOV, React. Kinet. Katal. Lett., 1977, 6 (3), 349.

/ 49 / N.P. LUNEVA, L.A. NIKONOVA et A.E. SHILOV, React. Kinet. Catal. Lett., 1976, 5 (2), 149.

/ 50 / L.A. NIKONOVA, A.G. OVCHARENKO, O.N. EFIMOV, V.A. AVILOV et A.E. SHILOV, Kinet. Katal., 1972, 13, 1602.

/ 51 / L.A. NIKONOVA, N.I. PERSHIROVA, M.V. BODEJKO, L.G. OLEINIK, D.N. SOKOLOV et A.E. SHILOV, Dokl. Akad. Nauk, SSSR, 1974, 216, 140.

/ 52 / L.A. NIKONOVA, S.A. ISAEVA, N.I. PERSHIKOVA et A.E. SHILOV, J. Mol. Catal., 1976, 1, 367.

/ 53 / A.E. SHILOV, "Proceedings of the 1st International Symposium on Nitrogen Fixation", 1975, 1, 42 (Ed. par W.E. NEWTON et C.J. NYMAN).

/ 54 / J. CHATT, G.A. HEATH et R.L. RICHARDS, J. Chem. Soc. Dalton, Trans., 1974, 2074.

/ 55 / J. CHATT, A.J. PEARMAN et R.L. RICHARDS, Nature, 1975, 253, 39.

/ 56 / J. CHATT, A.J. PEARMAN et R.L. RICHARDS, J. Chem. Soc. Dalton, Trans., 1977, 1852.

/ 57 / R.A. FORDER et K.PROUT, Acta Cristallogr., 1974, 30, 3778.

/ 58 / Y. HUCHIDA, T. UCHIDA, M. HIDAI et T. KODANA
a) Bull. Chem. Soc. Jpn., 1971, 44, 2883.
b) Acta Cristallogr., 1975, 31 (B), 1197.

/ 59 / J. CHATT, J. Organometal. Chem., 1975, 100, 17.

/ 60 / J. CHATT, A.A. DIAMANTIS, G.A. HEATH, N.E. HOOPER et G.J. LEIGH, J. Chem. Soc. Dalton, Trans., 1977, 7, 688.

/ 61 / J. CHATT, A.J. PEARMAN et R.L. RICHARDS, J. Chem. Soc. Dalton, Trans., 1977, 2139.

/ 62 / J. CHATT, A.J. PEARMAN et R.L. RICHARDS, J. Organometal Chem., 1975, 101, C45.

/ 63 / J. CHATT et R.L. RICHARDS, J. Less. Common. Metals, 1977, 54, 477.

/ 64 / J.A. BAUMANN et T.A. GEORGE, J. Amer. Chem. Soc., 1980, 102, 6154.

/ 65 / D.L. DUBOIS et R. HOFFMANN, Nouv. J. Chim., 1977, 1, 479.

/ 66 / J. CHATT, A.J. PEARMAN et R.L. RICHARDS, Nature, 1976, 259 204.

/ 67 / G.J. LEIGH, "Recent developments in nitrogen fixation", 1977, 1. Ed. par W. NEWTON, J.R. POSTGATE et C. RODRIGUEZ-BARRUECO (Acad. Press).

/ 68 / T. TAKAHASHI, Y. MIZOBE, M. SATO, Y. UCHIDA et M. HIDAI, J. Amer. Chem. Soc., 1980, 102, 7461.

/ 69 / J. CHATT, G.J. LEIGH, H. NEUKOMM, C.J. PICKETT et D.R. STANLEY, J. Chem. Soc. Dalton,Trans., 1980, 121.

/ 70 / M.E. VOL'PIN et V.B. SHUR
a) Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 1964, 156, 1102.
b) Chem. Abstr., 1964, 61, 8933a.

/ 71 / M.E. VOL'PIN, V.B. SHUR et M.A. ILLATSVOSJAYA, Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci., 1964, 4, 1644.

/ 72 / G. HENRICI-OLIVE et S. OLIVE, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1967, 6, 873.

/ 73 / E.E. VAN TAMELEN, R.B. FETCHER et S.W. SCHNELLER, J. Amer. Chem. Soc., 1969, 91, 7196.

/ 74 / S. RUMMEL, Z. Chem., 1976, 16 (7), 228.

/ 75 / S. TYLIRK et I. WOLOCHOWICZ, Bull. Acad. Pol. Sci., 1976, 24 (5), 341.

/ 76 / E.E. VAN TAMELEN, R.B. FECHTER, S.W. SCHNELLER, G. BOCHE, R.H. GREELEY et B. AKERMARK, J. Amer. Chem. Soc., 1969, 91, 1551.

/ 77 / A.E. SHILOV, A.K. SHILOVA et E.F. KVASHINA, Kinet. Katal., 1969, 10, 1402.

/ 78 / Yu.G. BOROD'KO, I.N. IVLEVA, S.I. SALIENKO, A.K. SHILOVA et A.E. SHILOV, Zhur. Strukt. Khim., 1973, 14, 1112.

/ 79 / J.H. TEUBEN et H.J. LIEFDE MEIJER, Rec. Trav. Chim., 1971, 90, 360.

/ 80 / J.E. BERCAW, R.H. MARVICH, L.G. BELL et H.H. BRINTZINGER, J. Amer. Chem. Soc., 1972, 95, 1219.

/ 81 / J.M. MANRIQUEZ, D.R. McALISTER, G. ROSENBERG, A.M. SHILLER, K.L. WILLIAMSON, S.I. CHAN et J.E. BERCAW, J. Amer. Chem. Soc., 1978, 100, 3078.

/ 82 / J.M. MANRIQUEZ, R.D. SANNER, R.E. MARSH, J. Amer. Chem. Soc., 1976, 98, 3042.

/ 83 / J. CHATT, G.A. HEATH et R.L. RICHARDS, J. Chem. Soc. Dalton, Trans., 1972, 1010.

/ 84 / F.W. VAN DER WEIJ, Thèse (Groningen), 1977.

/ 85 / A.E. SHILOV; Kinet, Katal, 1977, 18 (1), 90.

/ 86 / R. MASKILL et J.M. PRATT, J. Chem. Soc. (A), 1968. 1914.

/ 87 / E. BAYER et V. SCHURIG, Chem. Ber., 1969, 102, 3378.

/ 88 / A. YAMAMOTO, S. GO, M. OOKAWA, M. TAKAHASHI, S. IKEDA et T. KEII, Bull. Chem. Soc. J., 1972, 45, 3110.

/ 89 / J.H. TEUBEN, J. Organometal. Chem., 1973, 57, 159.

/ 90 / J.D. ZEINSTRA, J.H. TEUBEN et F. JELLINEK, J. Organometal. Chem., 1979, 170, 39.

/ 91 / G. HENRICI-OLIVE et S. OLIVE, Angew. Chem. Int. edit., 1969, 8, 650.

/ 92 / G. HENRICI-OLIVE et S. OLIVE, J. Organometal. Chem., 1967, 9, 325.

/ 93 / H. BRINTZINGER, J. Amer. Chem. Soc., 1966, 88, 4305.

/ 94 / H. BRINTZINGER, J. Amer. Chem. Soc., 1967, 89, 687.

/ 95 / G. HENRICI-OLIVE et S. OLIVE, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1968, 7, 386.

/ 96 / C. UNGURENASU et E. STREBA, J. Inorg. Nucl. Chem., 1972. 34, 3753.

/ 97 / Yu. G. BOROD'HO, I.N. IVLEVA, L.M. KACHAPINA, S.I. SALIENK, A.K. SHILOVA et A.E. SHILOV, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1972, 1178.

/ 98 / Yu. G. BOROD'KO, I.N. IVLEVA, L.M. KACHAPINA, E.F. KVASHINA, A.K. SHILOVA et A.E. SHILOV, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1973, 169.

/ 99 / F.W. VAN DER WEIJ et J.H. TEUBEN, J. Organometal. Chem., 1976, 120, 223.

/ 100 / F.W. VAN DER WEIJ, J.H. TEUBEN et H. SCHOLTENS, J. Organometal. Chem., 1977, 127, 299.

/ 101 / M. WAHREN, B. MAYERL, B. LORENTZ, G. MÖBIUS, S. RUMMEL, et K. SCHMIDT, "Stable Isotopes in Life Sciences". Proc. Technical. Committee Meeting, Leipzig, I.A.E.A. (Vienne), 1977, 281.

/ 102 / E.E. VAN TAMELEN, G. BOCHE et R. GREELEY, J. Amer. Chem. Soc., 1968, 90, 1674.

/ 103 / J.H. MANRIQUEZ, P.J. FAGAN, T.J. MARKS, S.H. VOLLMER, C.S. DAY et V.W. DAY, J. Amer. Chem. Soc., 1979, 101, 5075.

/ 104 / P.J. FAGAN, J.M. MANRIQUEZ, S.H. VOLLMER, C.S. DAY, V.W. DAY et T.J. MARKS, J. Amer. Chem. Soc., 1981, 103, 2206.

/ 105 / G. FOLCHER, J.P. LE MARECHAL et H. MARQUET-ELLIS, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1982, 323.

/ 106 / J.M. MANRIQUEZ, P.J. FAGAN et T.J. MARKS, J. Amer. Chem. Soc., 1978, 100, 3939.

CHAPITRE II

PARTIE EXPERIMENTALE

A - MISE AU POINT DES CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

L'étude des mécanismes réactionnels qui se base à la fois sur l'analyse des produits stables et sur la mise en évidence des espèces intermédiaires nécessite de prendre des précautions très rigoureuses à chaque stade et afin de pouvoir garantir de la fiabilité et de la reproductibilité de nos résultats, nous avons été conduits à mettre au point un certain nombre de techniques originales. En effet, la plupart des produits que nous avons préparés (complexes organo-métalliques du titane à valences basses, complexes d'uranium (III) et (IV), mono et dianions hydrocarbures aromatiques, complexes d'hydrazine, etc...) sont extrêmement réactifs avec l'oxygène et l'eau, ce qui a nécessité la création d'appareils spécialement adaptés aux besoins des expériences et permettant de travailler sous vide contrôlé ($P = 10^{-3}$ mmHg) durant la totalité des expériences.

A cause de l'instabilité de la plupart des solutions qui évoluent dans le temps, celles-ci sont conservées à la température de -196°C et dans des tubes scellés afin d'éviter toute rentrée d'air. Elles sont ensuiteprogressivement réchauffées au moment des mesures (à -40°C ou à +20°C). Il est nécessaire de prendre des précautions à cause également des impuretés qui peuvent se trouver aussi bien en solution (impuretés du solvant, des solutés, etc...) que sur les parois des appareils

(traces d'H_2O, ions adsorbés, etc...) et qui peuvent perturber les réactions étudiées par leur rôle catalytique.

A.1 - TRAITEMENT DES PAROIS

Les appareils en verre pyrex sont soigneusement lavés à l'alcool puis à l'eau distillée avant d'être séchés au four à 500°C pendant une dizaine d'heures. Le solvant (tétrahydrofuranne) dissolvant les graisses, il est nécessaire d'utiliser des robinets en téflon (Rotaflo) qui permettent de maintenir des pressions de l'ordre de 10^{-3} mmHg en vide stationnaire. Dès refroidissement les appareils sont mis sous vide afin de s'assurer de l'absence de micro-fuites dans le verre.

A.2 - PRINCIPE

Le travail sous vide qui permet de contrôler chaque opération, rend également possible la distillation "in situ" du solvant. On peut alors diluer de façon quantitative les solutions trop concentrées et déterminer ainsi le coefficient d'extinction d'une espèce. On peut aussi effectuer les changements de solvants nécessaires pour les études par RMN (solvants deutérés).

Le vide se fait par pompage direct sur les enceintes à réaction qui sont des ballons en verre pyrex de volumes compris entre 25 et 250 ml, fermés par des robinets en téflon et munis de raccords pouvant s'adapter directement sur la ligne à vide ainsi que de cellules spectrophotométriques (P.O. = 1 mm ou 10 mm) en quartz suprasil (figure 1) dans certains cas.

Le vide peut aussi se faire grâce à des systèmes de by-pass ou par l'intermédiaire de connections (figure 2) munies de tubulures internes permettant au liquide de s'écouler en évitant tout contact avec la graisse.

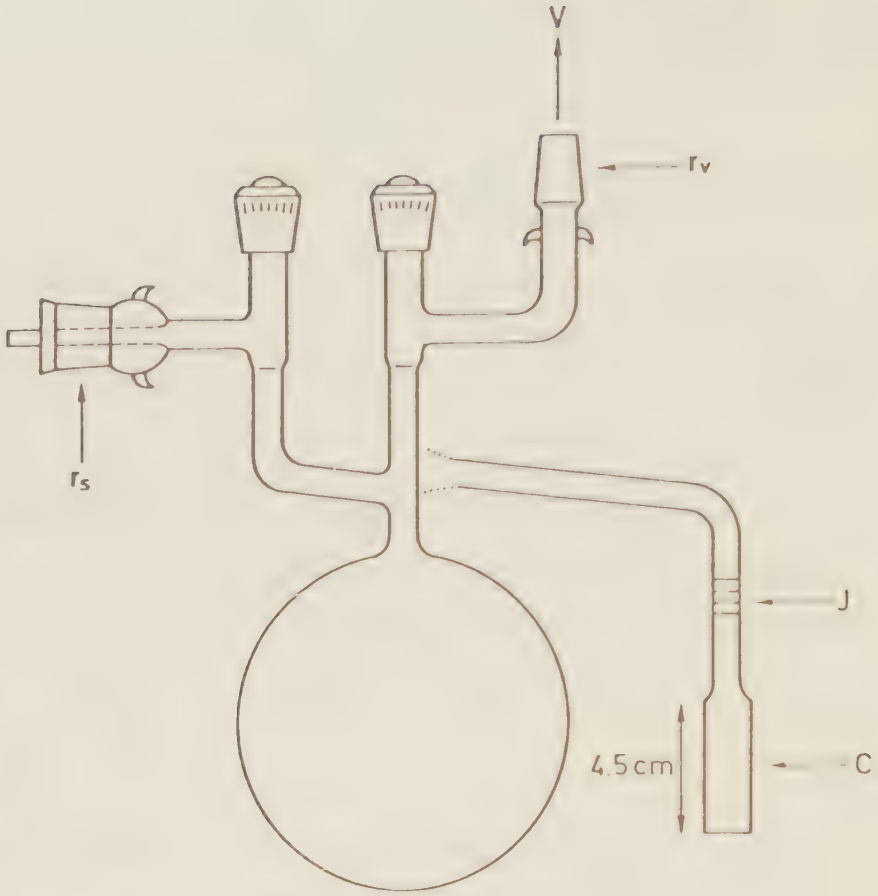


Figure 1 - Enceinte à réaction.

r_v : raccord s'adaptant sur la ligne à vide.

c : cellule spectrophotométrique en quartz suprasil (parcours optique : 1 mm ou 10 mm).

J : jonction quartz-pyrex.

r_s : rôdage de sortie muni d'une tubulure interne pour l'écoulement du liquide.

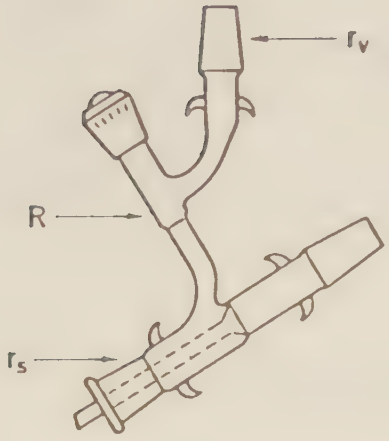


Figure 2 - Connection permettant de faire le vide.

r_v : raccord relié à la ligne à vide.
R : robinet en téflon.
r_s : tubulure interne prévue pour l'écoulement du liquide.

B - PRÉPARATION DES PRODUITS

B.1 - PURIFICATION DU TETRAHYDROFURANNE

Le tétrahydrofuranne C_4H_8O (produit MERCK pour spectroscopie Uvasol) contient 0,1 % d'eau. La purification a pour but d'éliminer les traces d'H_2O et les péroxydes formés par oxydation du solvant sous l'action de l'air et de la lumière. On commence par faire un vide partiel de quelques mm de Hg dans l'ensemble du système de distillation. Puis une grande quantité de solvant (500 ml) est introduite dans le premier ballon de distillation contenant du chlorure cuivreux destiné à détruire les péroxydes. Le THF est chauffé à reflux pendant plusieurs heures avant d'être distillé ensuite dans un second ballon renfermant un excès de sodium et de benzophénone. Le solvant est chauffé à reflux et lorsque les dernières traces d'H_2O ont été

éliminées, la coloration bleue foncée caractéristique de la formation de l'anion benzophénone apparaît. Puis le solvant est distillé dans une enceinte dans laquelle on a préalablement fait le vide. Une éprouvette graduée est ensuite raccordée à cette enceinte et un volume connu de THF déshydraté y est introduit.

B.2 - PURIFICATION DU TOLUENE

Le toluène (produit PROLABO, pureté garantie : 99,5 %) contient 0,05 % d'H_2O. La purification se fait par contact avec un miroir de potassium afin d'éliminer les traces d'H_2O résiduelles. L'appareil utilisé est représenté sur la figure 3. Il est raccordé au vide grâce au rôdage. Le robinet R étant fermé, une petite tubulure en verre contenant du potassium prédistillé est cassée à une de ses extrêmités et introduite dans la partie latérale. La pression est ensuite aussitôt abaissée à 10^{-5} mmHg dans l'ensemble de l'appareil et le potassium distillé vient se condenser sur la surface de l'enceinte. Après refroidissement on ferme le robinet R et on introduit ensuite le solvant en ouvrant très progressivement ce même robinet afin que l'air ne rentre pas au passage du liquide. On laisse le toluène en contact avec le potassium pendant une dizaine d'heures aifn que les traces d'H_2O réagissent avec le métal alcalin.

On pompe sous vide pour éliminer l'hydrogène et le solvant est ensuite distillé dans un ballon de stockage dans lequel il est conservé à l'abri de l'air.

B.3 - PURIFICATION DES SOLVANTS DEUTERES ET DU METHYL-TETRAHYDROFURANNE

La purification du méthyltétrahydrofuranne (produit MERCK) se fait également sur miroir de potassium.

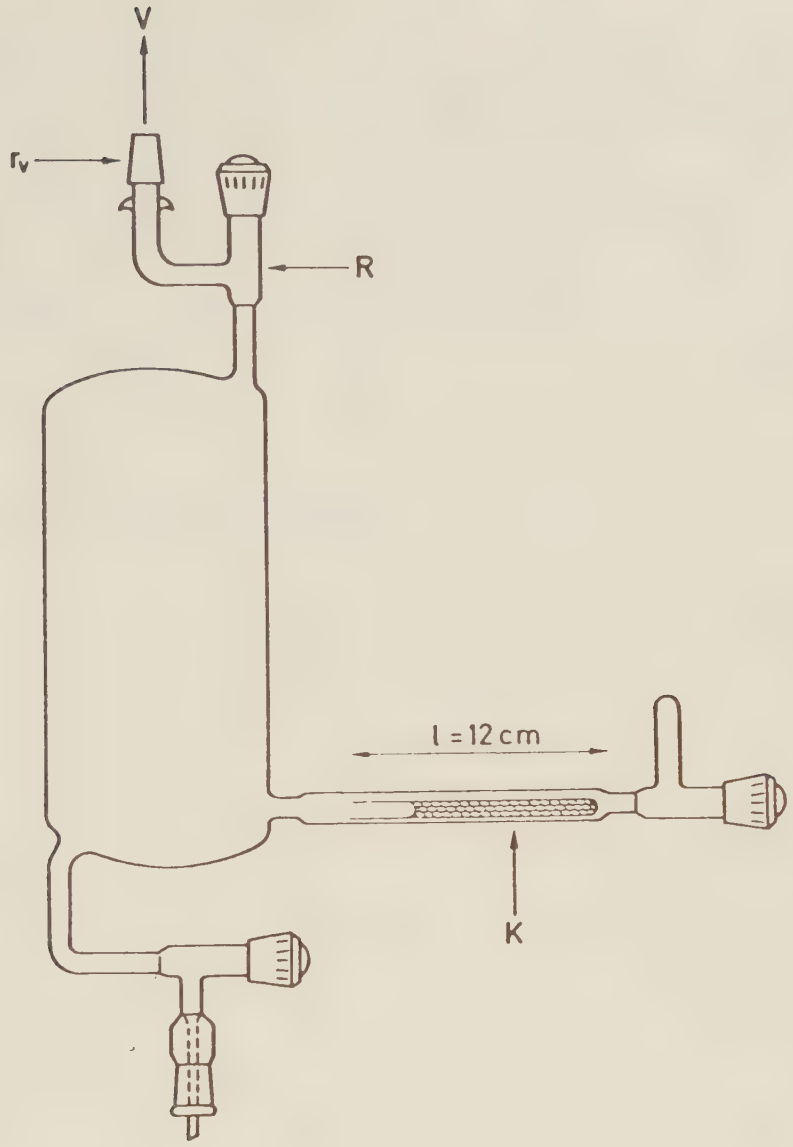


Figure 3 - Appareil de purification.

r_v : raccord permettant de faire le vide dans l'appareil.

K : capsule de potassium prédistillé.

Les solvants deutérés (tétrahydrofuranne D_8 et toluène D_8 : enrichissement isotopique 99 % et 99,6 % respectivement) ont été fournis par le Service des Molécules Marquées de Saclay. Compte tenu des faibles quantités utilisées, la déshydratation a lieu sur miroir de potassium. Il est nécessaire de mettre plusieurs fois en contact le métal alcalin avec le tétrahydrofuranne D_8 car il contient des quantités d'H_2O relativement importantes.

B.4 - PURIFICATION DE L'ISOPROPOXYDE DE TITANE (IV)

L'isopropoxyde de titane : $Ti(IV)(OC_3H_7)_4$ est un produit commercial Alfa, de pureté garantie 95 %. Il s'hydrolyse très rapidement à l'air, contient des traces d'alcools et est susceptible de se polymériser très rapidement. C'est pourquoi il est nécessaire de le distiller car on a observé que la polymérisation de même que les traces d'alcool empêchaient la fixation de l'azote. L'alcoxyde est donc distillé juste avant l'expérience : quelques ml d'isopropoxyde de titane (IV) sont très rapidement introduits à l'air dans un petit appareil de distillation dans lequel on fait un vide partiel. L'alcoxyde distille à la température de 49°C sous une pression partielle de 0,1 mmHg. Le distillat est recueilli dans un ballon de stockage (B_1).

On prépare de la façon suivante (figure 4) les solutions de concentrations connues (10^{-2} M à 10^{-1} M) d'alcoxyde de titane (IV) dans le THF : l'éprouvette graduée contenant le THF déshydraté est branchée sur le rodage r et le vide se fait par l'intermédiaire du robinet r_v.

Un volume connu d'alcoxyde est introduit dans l'éprouvette graduée (E), puis en ouvrant le robinet R_1 coule dans le ballon B_2 dans lequel on a préalablement fait le vide. Une quantité connue de solvant est introduite dans l'éprouvette graduée (E), et rince ainsi les dernières traces d'alcoxyde. Le ballon (B_2) est refroidi, ce qui permet d'y condenser les dernières traces de solvant contenues dans l'appareil.

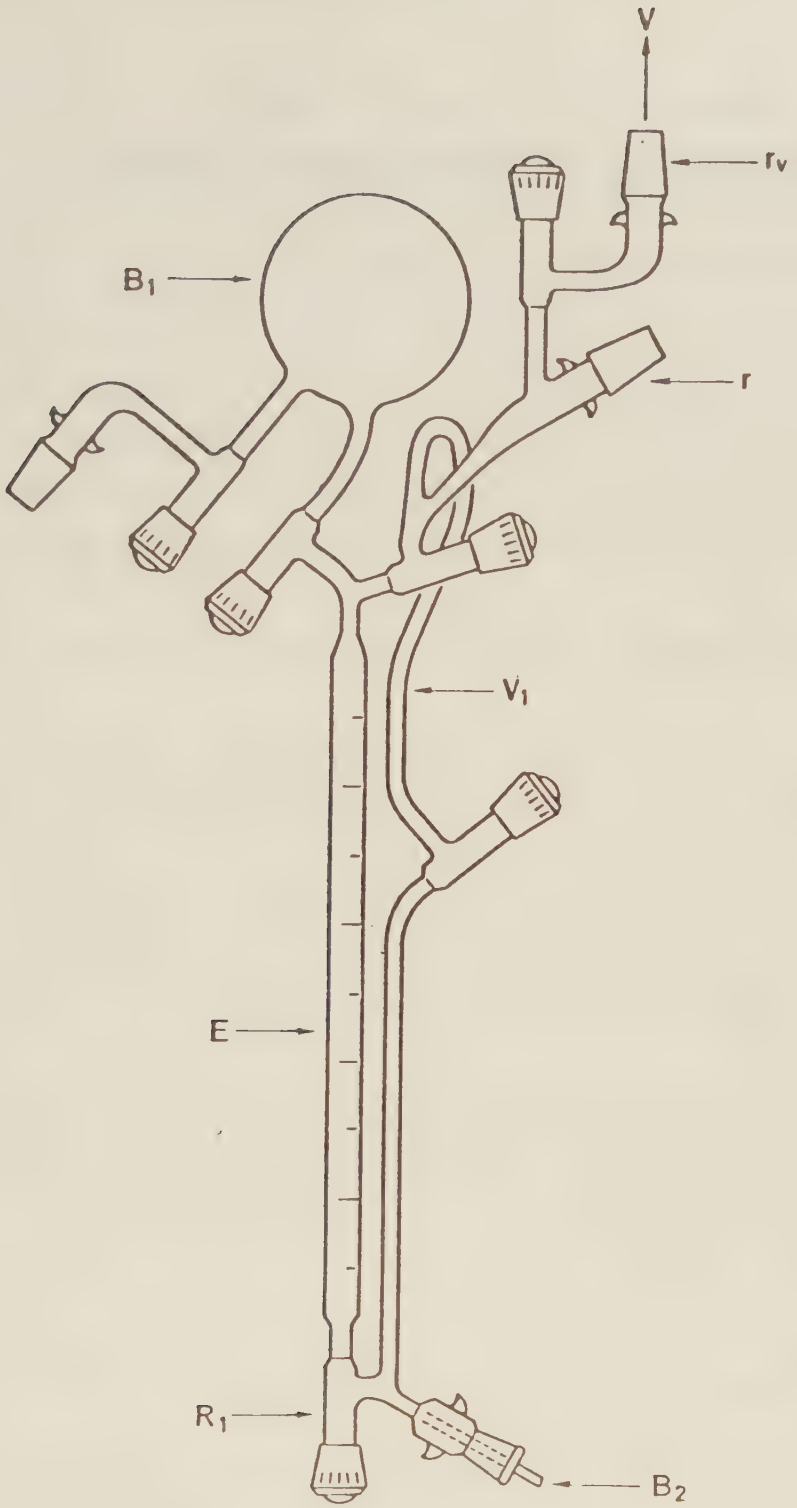


Figure 4 - Appareil utilisé pour la préparation des solutions d'alcoxyde de titane (IV) dans le THF de concentrations connues.

V_1 : système de by-pass.

B_1 : ballon contenant l'alcoxyde de titane (IV) distillé.

E : éprouvette graduée.

B.5. - SYNTHESE DE L'ISOPROPOXYDE DE TITANE (IV) DEUTERE

L'isopropoxyde de titane (IV) a été synthétisé selon la méthode utilisée par BRADLEY et al. / 1 / qui permet d'obtenir des produits purs avec de bons rendements. L'alcoxyde de titane (IV) est obtenu par l'addition en quantité stoéchiométrique de $TiCl_4$ (V = 3,65 ml) sur l'alcool isopropylique deutéré C_3D_7OD (V = 10 ml) dans le benzène et en présence d'un excès de NH_3 nécessaire à la fixation de l'acide chlorhydrique :

$$TiCl_4 + 4(C_3D_7OD) + 4NH_3 \longrightarrow Ti(OC_3D_7)_4 + 4NH_3\ D^+Cl^-$$

Après plusieurs heures d'agitation, on élimine le chlorure d'ammonium par décantation, tandis que l'isopropoxyde de titane (IV) deutéré est recueilli et le solvant éliminé par pompage sous vide partiel. Puis on distille sous pression réduite l'alcoxyde qui est ensuite conservé dans des tubes scellés. Le rendement de la réaction est de $\sim$ 70 %.

La détermination du coefficient d'extinction dans l'U.V. permet de vérifier qu'il ne reste pas de $TiCl_4$, et qu'il n'y a pas eu formation de produits intermédiaires tels que $TiCl_3(OR)$, $TiCl_2(OR)_2$ ou $TiCl(OR)_3$.

B.6 - SYNTHESE DE L'URANOCENE $U(C_8H_8)_2$

L'uranocène a été synthétisé à -30°C dans le THF selon la méthode de STREITWIESER et al. / 2 / à partir de UCl_4 et du dianioncyclooctatétraène : $C_8H_8^{--}$, $2K^+$ selon la réaction :

$$UCl_4 + 2(C_8H_8^{--}, 2K^+) \longrightarrow U^{IV}(C_8H_8)_2 + 4KCl$$

Une quantité connue de UCl_4 (n = $1{,}30.10^{-3}$ moles) est introduite sous atmosphère d'argon dans un ballon muni de robinets en téflon, d'une cellule spectrophotométrique et dans lequel on introduit par distillation un volume connu de THF distillé.

Le dianion est préparé à partir d'une quantité posée sous argon (u = $2,60.10^{-3}$ moles) de cyclooctatétraène (produit FLUKA utilisé sans autre purification) et que l'on fait réagir avec un excès de potassium distillé comme précédemment (§ B.2). On obtient aussitôt une solution de coloration brune dont la stabilité est comparable à celle des solutions de naphtalénure de sodium ou de lithium (cf. § B.9). L'addition de UCl_4 permet d'obtenir un produit vert, peu soluble dans le THF et très sensible aux traces d'H_2O et d'O_2. La purification de $U(C_8H_8)_2$ a été faite dans un appareil de SOXHLET : le produit est purifié par sublimation et redissous dans le THF pour donner une solution verte très pure. Le rendement de la réaction est de : 70 %.

B.7 - DOSAGE DE CH_3Li DANS LE THF

Le méthyllithium CH_3Li est un produit commercial (MERCK) de concentration donnée et que l'on additionne en quantité stoechiométrique. On a dû procéder au dosage de CH_3Li, certaines expériences ayant révélé l'inexactitude de la valeur indiquée.

Une quantité aliquote de CH_3Li dans l'éther est introduite dans une enceinte à réaction de volume connu et dans laquelle on a préalablement fait le vide. Puis on élimine l'éther ainsi que le CH_4 qui pourrait être présent par suite d'une hydrolyse partielle du produit. On additionne ensuite un excès d'eau dégazée sur le produit sec maintenu à -196°C.

On raccorde ensuite l'enceinte à réaction sur le raccord r_1 de l'appareil représenté sur la figure 5 et qui est relié au vide par le robinet R_v. Un ballon d'azote est branché sur le raccord r_2. Après avoir vérifié le vide à l'intérieur de l'appareil, on introduit de l'azote dans l'ensemble du montage.

Le robinet R_2 étant fermé, on remplit de gaz la burette M_1 et on procède à la lecture de la hauteur de Hg à égalité de pression. Puis R_2' étant fermé et R_1 ouvert, on ouvre doucement

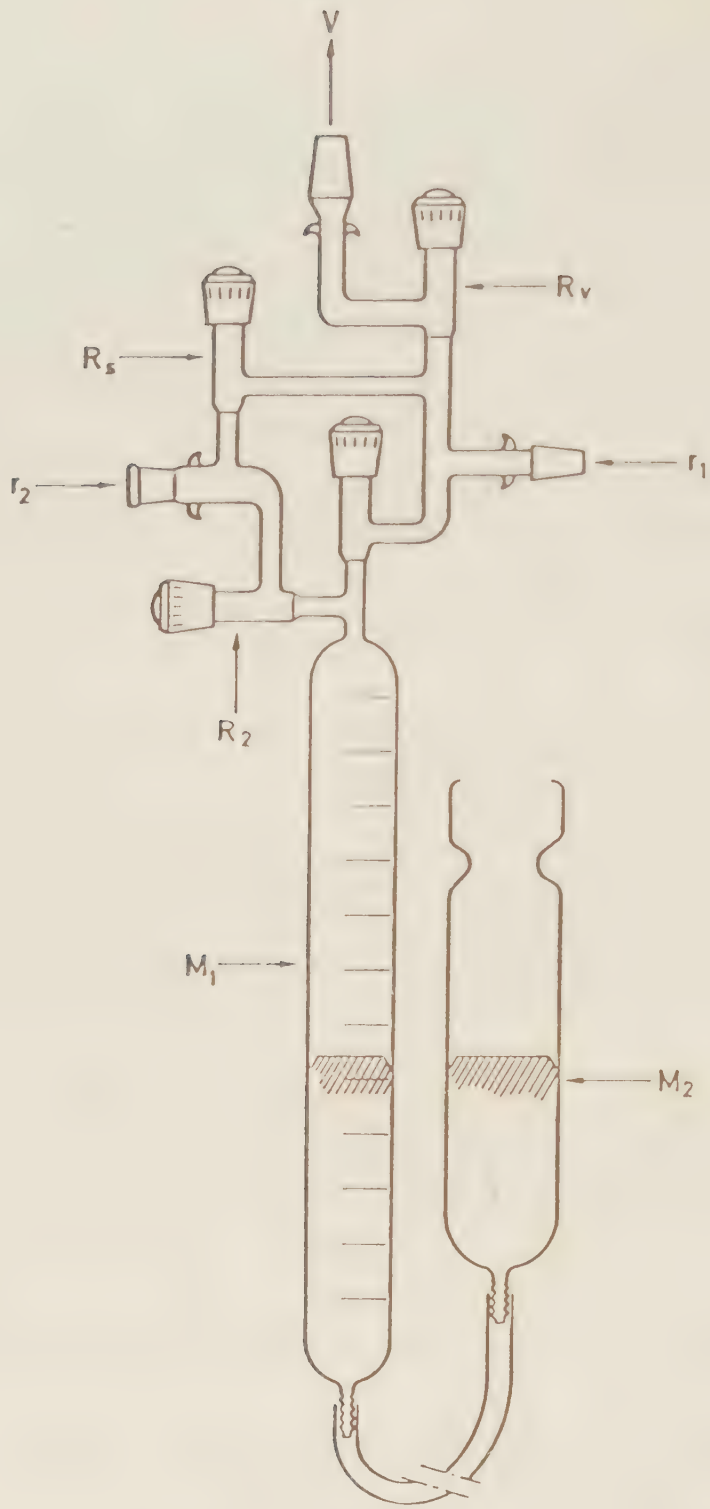


Figure 5 - Burette à gaz.

R : robinet relié au vide

r_1 : raccord pour le branchement de l'enceinte à réaction

r_2 : raccord pour le ballon d'azote

M_1 : burette à mercure

M_2 : réservoir mobile permettant l'égalité des niveaux de mercure.

le robinet de l'enceinte à réaction dans laquelle la solution est maintenue gelée et on y introduit un volume connu d'azote. On réchauffe progressivement la solution tandis que les gaz se détendent dans la burette. On procède à une nouvelle lecture de la hauteur de Hg à égalité de pression. On en déduit le volume de CH_4 et la concentration de la solution de CH_3Li dans l'éther.

B.8 - SYNTHESE DU DICHLOROPENTAMETHYLCYCLOPENTADIENYL D'URANIUM (IV) : $C_5(CH_3)_5UCl_2$

On a mis au point la synthèse à température ambiante du dichloropentaméthylcyclopentadienyl d'uranium dans le THF avec un très bon rendement (80 %). Ce complexe peut également être synthétisé dans le toluène à 100°C selon la méthode de J.M. MANRIQUEZ et al. / 3 /.

On introduit dans une enceinte à réaction $1,5.10^{-2}$ moles de $(CH_3)_5C_5H$ (produit Alfa utilisé sans autre purification) et quelques ml de THF par distillation sous vide. Une quantité équivalente de CH_3Li préalablement dosé est ajoutée et une coloration jaune apparaît immédiatement :

$$(CH_3)_5C_5H + CH_3Li \xrightarrow[20°C]{THF} (CH_3)_5C_5^- Li^+ + CH_4$$

On extrait le méthane que l'on dose par chromatographie en phase gazeuse, ce qui permet de connaître le rendement de la réaction (90 %). On additionne ensuite la quantité correspondante ($0,75.10^{-2}$ moles) de UCl_4 en solution dans le THF :

$$UCl_4 + 2(CH_3)_5C_5^-Li^+ \xrightarrow[20°C]{THF} (CH_3)_5C_5\ _2\ U(IV)\ Cl_2 + 2\ LiCl$$

La solution verte de tétrachlorure d'uranium est aussitôt décolorée tandis qu'apparaît une coloration orangée. On

laisse réagir plusieurs heures à température ambiante. On évapore par distillation sous vide le solvant que l'on remplace par du toluène distillé : on obtient une solution orange avec un dépôt solide. On filtre sous vide et on recueille une solution orange de $(CH_3)_5C_5{}_2\ U(IV)\ Cl_2$. On laisse le solvant s'évaporer très lentement et on peut alors observer la formation de petites aiguilles oranges très sensibles à l'oxygène. La spectroscopie d'absorption et la RMN (^1H) permettent de suivre l'évolution de la réaction qui est terminée après 200 heures. Le rendement est de $\sim$ 80 %.

B.9 - REPARATION ET DOSAGE DES SOLUTIONS DE Np^-Na^+ ET Np^-Li^+

- Naphtalénure de sodium

Compte tenu des quantités relativement importantes de métal nécessaire, on a utilisé le sodium préparé à partir du métal commercial et distillé plusieurs fois avant d'être utilisé. Le montage (figure 6) comprend trois compartiments en pyrex dans lesquels le sodium est distillé. Un morceau de métal est rapidement introduit dans la partie 1 tandis que la pression est abaissée à 10^{-3} mmHg. Le sodium est ensuite distillé dans chacun des différents compartiments en détachant au fur et à mesure le compartiment devenu inutile qui contient des impuretés (NaOH, ...). Le métal est finalement distillé dans le ballon qui est scellé à l'extrémité 2. On introduit alors dans l'éprouvette gradurée (E) une quantité connue de naphtalène (produit MERCK pour scintillation utilisé sans autre purification). Puis on y condense un volume connu de THF. Le ballon de sodium est ensuite refroidi tandis qu'on renverse la solution de naphtalène de concentration connue. Les solvants étant parfaitement déshydratés on observe immédiatement, même à basse température, l'apparition de la coloration reste caractéristique du monoanion Np^-Na^+. La solution est réchauffée et mise sous agitation pendant une dizaine d'heures avant d'être dosé (figure 7).

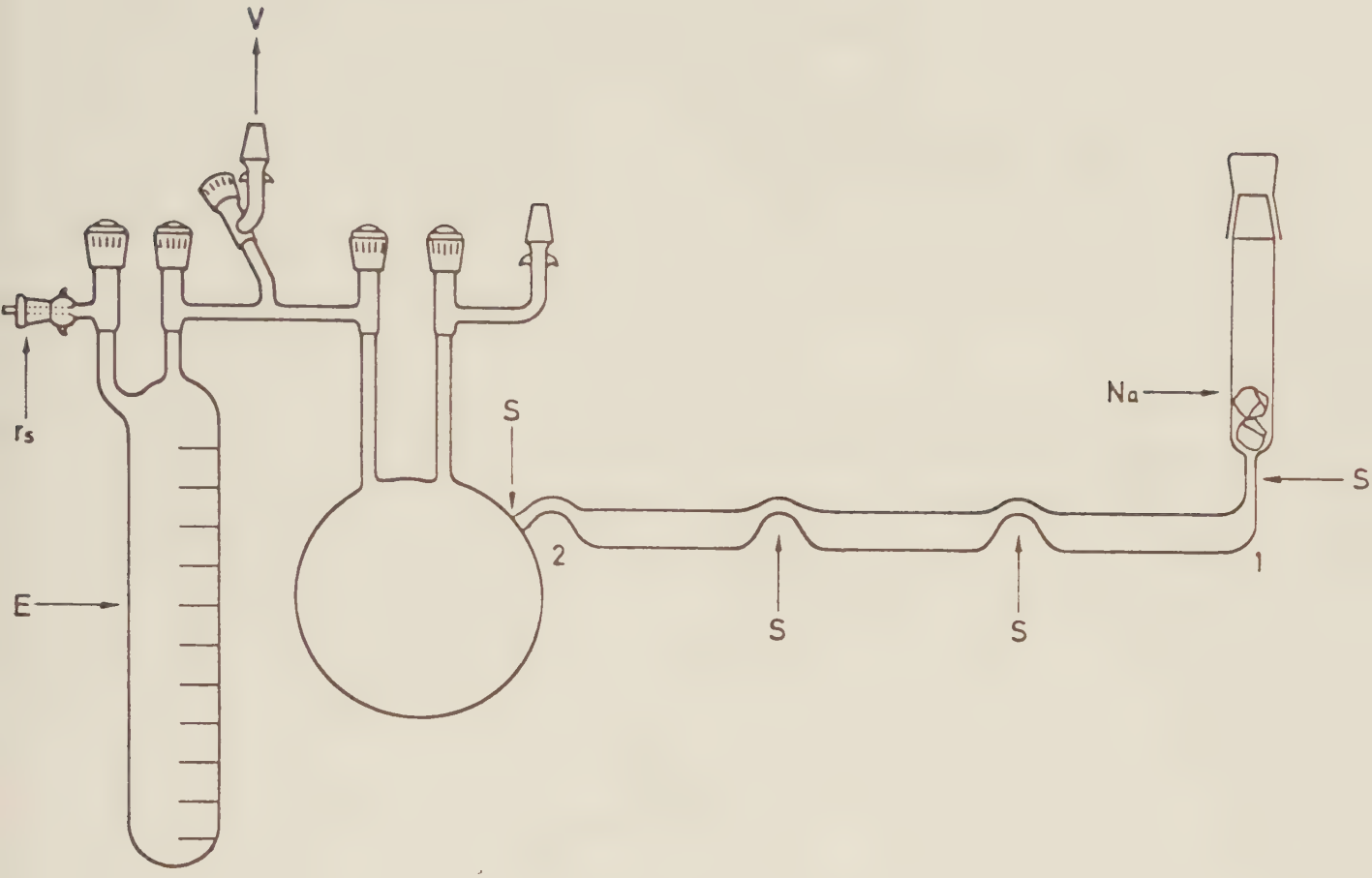


Figure 6 - Appareil utilisé pour la préparation des solutions de Np^-Na^+ ou Np^-Li^+.

r_v : raccord permettant de faire le vide dans l'appareil.

E : éprouvette graduée contenant la solution de N_p/THF de concentration connue.

r_s : rodage de sortie munie d'une tubulure interne prévue pour le dosage de la solution de Np^- (Na^+ ou Li^+).

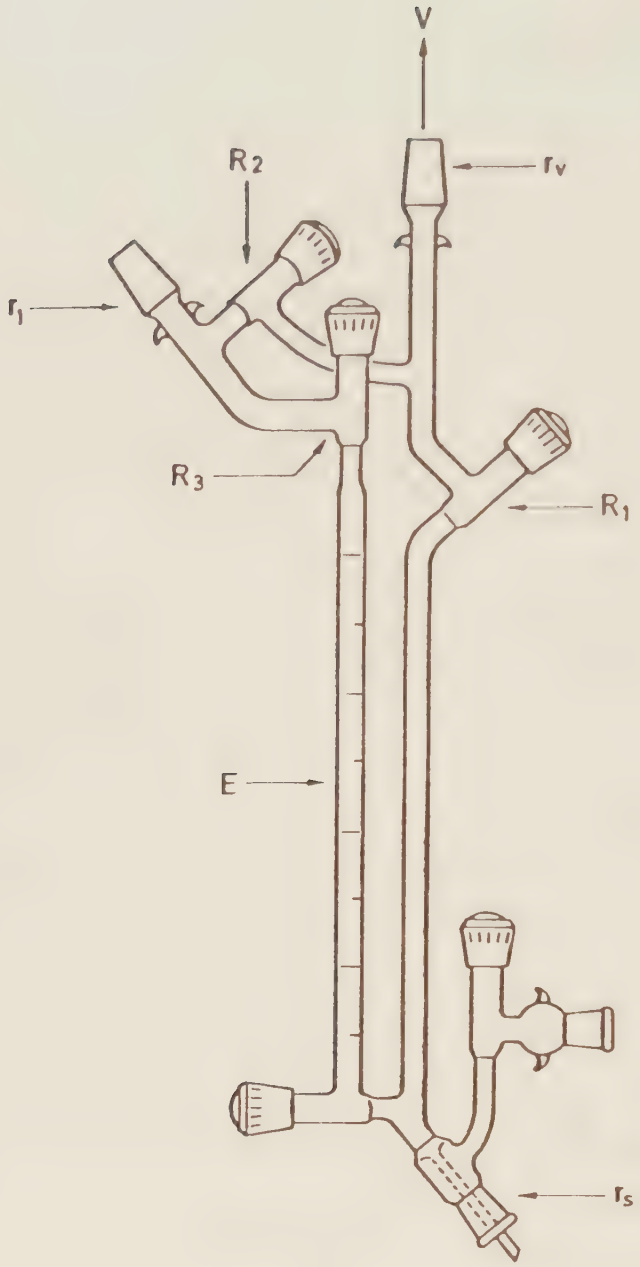


Figure 7 - Appareil utilisé pour le dosage des solutions de $Np^{-}Na^{+}$ ou $Np^{-}Li^{+}$.

r_1 : raccord prévu pour le ballon contenant la solution réductrice.

E : éprouvette graduée permettant de mesurer avec précision le volume de la solution prélevée.

R_1,R_2: systèmes de by-pass.

L'appareil est raccordé sur la ligne à vide par l'intermédiaire du rodage r_v et le ballon contenant la solution de naphtalénure est branché sur le rodage r_1. Les robinets R_1 et R_2 étant fermés, on introduit dans l'éprouvette graduée un volume précis de solution que l'on hydrolyse puis que l'on dose par acidimétrie (HCl 1 N ou 0,1 N). La conversion du naphtalène en naphtalénure est complète (96 %) à température ambiante après 10 heures de réaction.

- Naphtalénure de lithium

Pour le dosage on procède de façon identique. La conversion est totale (96 %) après 10 heures de réaction. La préparation se fait à partir de copeaux de lithium pesés sous atmosphère d'argon et introduits rapidement sous courant d'argon dans une enceinte à réaction. Puis l'appareil est branché sur la ligne à vide et la pression abaissée à 10^{-3} mmHg. La séquence des opérations est identique.

B.10 - PREPARATION DU GAZ HCl SEC

Le gaz HCl sec présente le double intérêt de pouvoir être ajouté en quantité stoechiométrique et de maintenir l'homogénéité de la solution, ce qui permet d'enregistrer les spectres d'absorption, R.P.E. et R.M.N. (^1H) des solutions.

De plus, en RMN (^1H), la détermination de la position des protons sur les amines nécessite l'absence totale de trace de substance protique à cause des phénomènes possibles d'échange.

On prépare le gaz HCl à partir de chlorure de sodium et d'acide sulfurique concentré :

$$NaCl + H_2SO_4 \longrightarrow 2Na^+, SO_4^{--} + HCl$$

L'acide chlorhydrique dégagé est condensé dans une petite enceinte, puis détendu dans un ballon de 2 l sous la pression atmosphérique.

C - DESCRIPTION DES EXPÉRIENCES

C.1 - EXPERIENCE DE FIXATION DE L'AZOTE

L'appareil utilisé pour la fixation de l'azote (figure 8) est raccordé au vide par l'intermédiaire du rodage r_v.

Le ballon contenant la solution d'isopropoxyde de Ti(IV) de concentration connue (10^{-2} M à 10^{-1} M) est branché sur le raccord r_1 et le vide fait par l'intermédiaire du robinet R_1 qui joue le rôle de BY-PASS. La solution est ensuite introduite dans l'éprouvette graduée, puis dans l'enceinte B. Le ballon contenant la solution dosée de naphtalénure est à son tour branchée sur le raccord r_1 et introduite dans l'éprouvette graduée, le robinet R_2 étant fermé.

La burette à gaz (cf. figure 5) sur laquelle est raccordé le ballon rempli d'azote est branchée sur le raccord r_2, puis on fait le vide avant de mettre l'ensemble du montage sous une pression d'une atmosphère d'azote.

On procède à l'addition du premier équivalent réducteur de $Np^-(Li^+$ ou $Na^+)$ sur la solution d'isopropoxyde de titane (IV) qui est agitée et maintenue à température constante. On observe la décoloration très rapide de la solution. L'addition du second équivalent réducteur de Np^- (Li^+ ou Na^+) provoque la montée du mercure dans la burette à gaz indiquant que l'azote est absorbé. Les additions très progressives et en quantités stoechiométriques de la solution de naphtalénure permettent de mesurer ainsi la quantité de gaz absorbé en fonction du temps. Les réactions sont lentes puisque l'absorption de l'azote est maximale après $\sim$ 3 heures de réaction pour $Np^-/Ti = 6$. On a une très bonne précision sur les volumes d'azote fixés qui varient entre 60 à 80 cm^3 pour des concentrations initiales de titane (IV) comprises entre 0,2 et 0,3 M.

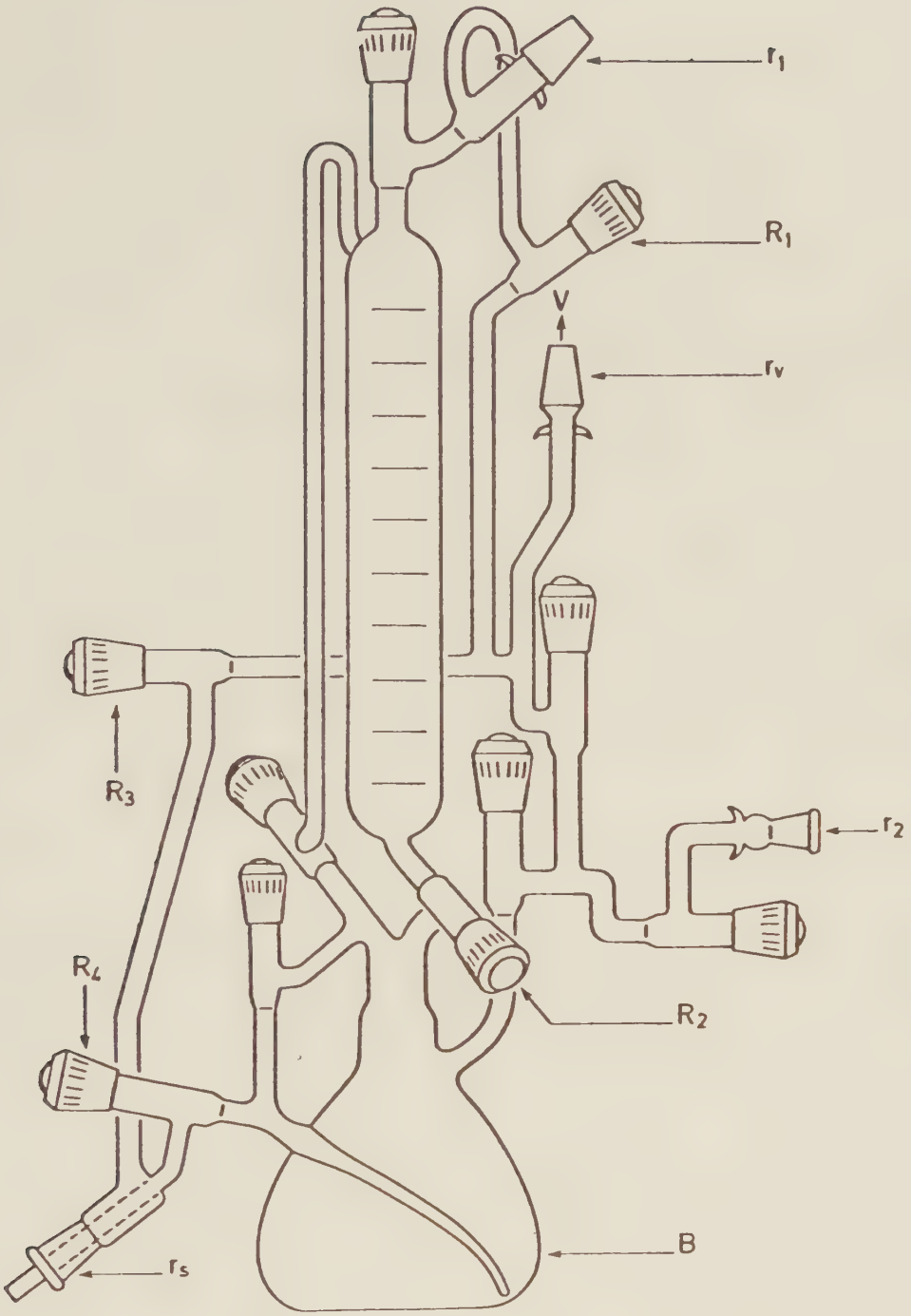


Figure 8 - Appareil pour la fixation de l'azote.

r_s : rodage muni d'une tubulure interne pour le prélèvement des solutions.

r_2 : connection sur le rodage r_1 de la burette à gaz de la figure 5.

Les différentes solutions sont prélevées de la façon suivante : tous les robinets adjacents au ballon B étant fermés, on branche un tube de prélèvement sur le rodage r_s qui est muni d'une tubulure interne afin que la solution ne soit pas en contact avec la graisse. Le vide est créé dans cette partie par le robinet R_3 qui joue le rôle de BY-PASS. En ouvrant R_4, le liquide monte dans la tubulure interne et coule dans le tube de prélèvement. La solution est ensuite gelée à -196°C et le tube scellé sous vide.

Il est clair que seule la comparaison entre les solutions obtenues à partir de la même solution initiale de titane (IV) et de naphtalénure en présence et en absence d'azote est valable. Les expériences ont donc été réalisées simultanément au moyen de deux appareils identiques.

B.2 - CHANGEMENT DE SOLVANT

Pour les études par RMN (1H), il est nécessaire d'employer des solvants complètement deutérés (toluène d_8 ou THF d_8). Le principe de l'appareil (figure 9) permettant de faire des changements de solvant est le suivant :

- Il est relié à la ligne à vide grâce au rodage r_v, tandis que le tableau contenant la solution est branchée sur le rodage r_1 et que le BY-PASS (R_2) permet de faire le vide. Puis la solution est introduite dans l'éprouvette graduée (E). On refroidit la canalisation située au-dessus de R_1 afin d'y condenser les vapeurs de solvant et de récupérer ainsi par des dilutions successives la totalité du produit. On introduit dans le ballon (B) un volume connu de solution, puis le solvant est distillé dans l'enceinte B_R refroidi à - 196°C. Le produit étant ramené à sec, on ouvre R_4 afin d'introduire dans le ballon (B) la quantité aliquote de solvant deutéré qui se trouve dans l'éprouvette graduée (E'). Après dissolution, on branche un tube RMN sur le rodâge r_s et le vide est crée par l'intermédiaire du

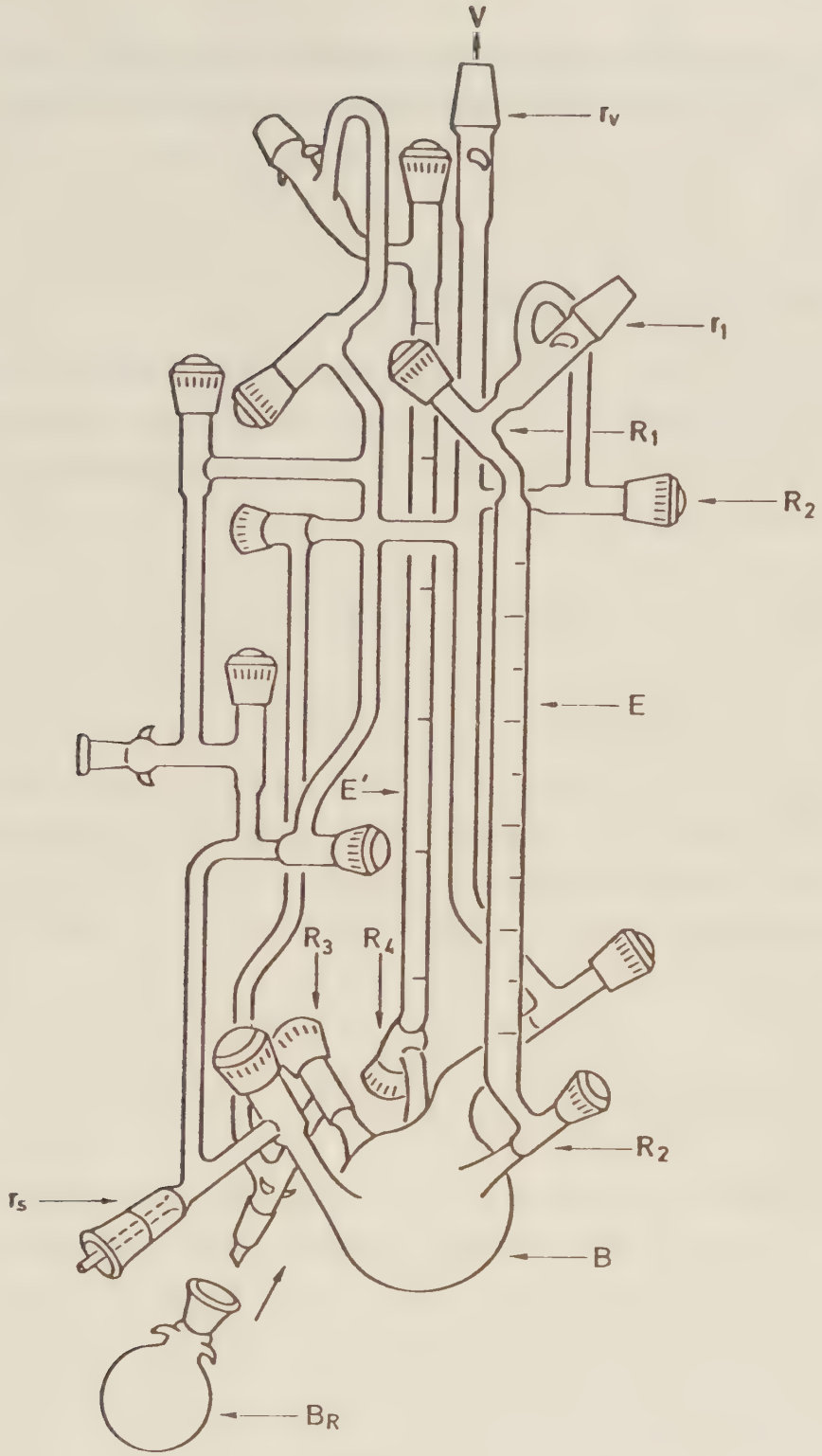


Figure 9 - Appareil de changement de solvant.

B_r : ballon "récepteur" contenant le solvant (THF ou toluène).

E' : éprouvette graduée contenant le solvant deutéré (THF d_8 ou toluène d_8).

by-pass (R_6). On prélève un volume connu de solution (0,5 cm³ à 2 cm³) que l'on refroidit à -196°C et le tube est scellé sous vide.

B.3 - PROTONATION PAR LE GAZ HCl

On utilise la burette à gaz précédemment décrite (figure 5). Le ballon contenant le gaz HCl sec est branché sur le raccord r_2 tandis que le vide est créé dans l'ensemble du montage grâce au robinet R_v. La solution à protoner se trouve dans une cellule (description : § C.5) qui est raccordée au montage par le rodage r_1. La solution est refroidie à -60°C tandis que le gaz HCl est détendu dans la burette à Hg et dans le volume mort compris entre r_2, R_v et r_1. R_4 étant ouvert on effectue la lecture de la hauteur de Hg à égalité de pression. Puis on ouvre très doucement le robinet de l'enceinte à réaction et on introduit un volume précis de gaz HCl. Cette technique permet ainsi des additions très progressives de quantités stoéchiométriques de gaz HCl tout en assurant une parfaite homogénéité de la réaction.

B.4 - LES TUBES R.M.N.

Les tubes RMN sont des tubes en pyrex de diamètres variables (10, 8 ou 5 mm) munis de rodages leur permettant de s'adapter directement sur l'appareil utilisé. On prélève sous vide un très faible volume de solution (V = 0,5 cm³ à 2 cm³) et on scelle le tube, ce qui évite toute entrée d'air. Afin d'empêcher l'évolution des solutions qui contiennent des espèces très réactives, on les conserve à -196°C. Elles sont ensuite réchauffées au moment des mesures (-40°C ou +20°C) : on incline le tube et tout en maintenant le fond dans l'azote liquide, on réchauffe progressivement la solution en partant de la surface supérieure, ce qui crée peu à peu un "couloir" permettant au liquide de se détendre. Cette technique évite le clacquage des tubes au réchauffement du fait de la dilatation du liquide.

On utilise aussi des tubes en pyrex de diamètres plus grands qui permettent de conserver les solutions en vue d'autres expériences. L'ouverture de ces tubes se fait sous vide (figure 10) de la façon suivante : on effectue un trait de scie à la pointe du tube (P) afin de le fragiliser, puis il est introduit dans une tubulure latérale (T) raccordée à une enceinte (E) qui est munie à une extrémité d'un système de clé (C) permettant de casser le tube et à l'autre extrémité d'un rodage r_s muni d'une d'une tubulure interne prévue pour l'écoulement du liquide dans une enceinte réceptrice.

B.5 - LES CELLULES OPTIQUES ET R.P.E.

Elles sont représentées sur le schéma de la figure 11.

La cellule (A) en pyrex et constituée de deux compartiments permet d'enregistrer à la fois le spectre d'absorption et le spectre R.P.E. de la même solution grâce à l'adjonction d'une cellule R.P.E. en silice et d'une cellule spectrophotométrique (P.O. = 1 mm) en quartz Suprasil. Lorsque la solution est trop concentrée, une fraction de celle-ci est introduite dans le compartiment 2 et on distille sous vide le solvant. Cette technique permet par des dilutions successives d'obtenir le spectre d'absorption et le spectre R.P.E. d'une même solution, quelle que soit sa concentration, et connaissant les rapports de dilution de déterminer le coefficient d'extinction d'un composé. La tubulure entre les compartiments 1 et 2 est coudée afin d'empêcher que la solution concentrée ne vienne couler dans le compartiment 2. La géométrie du compartiment 1 est telle que la rotation autour de l'axe A pour obtenir le spectre R.P.E. et le spectre optique de la même dilution, ne peut pas faire couler la solution concentrée dans le compartiment 2.

La cellule (B) est prévue pour l'étude "in situ" de réactions grâce aux compartiments gradués 1 et 2 dans lequels on introduit sous vide les solutions initiales au moyen des

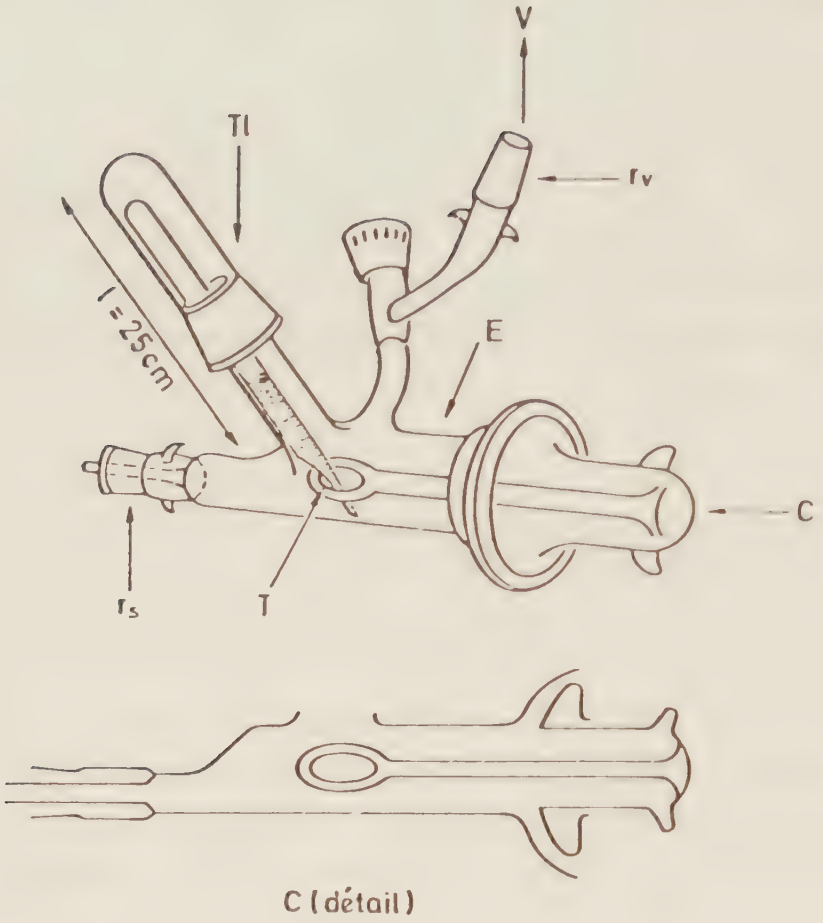


Figure 10 - Schéma de l'enceinte (E) prévue pour l'ouverture sous vide des tubes.

T : tubulure latérale dans laquelle se trouve le tube à casser.

P : pointe du tube qui a été fragilisée par un trait de scie.

C : système de clé permettant par simple rotation de casser sous vide le tube.

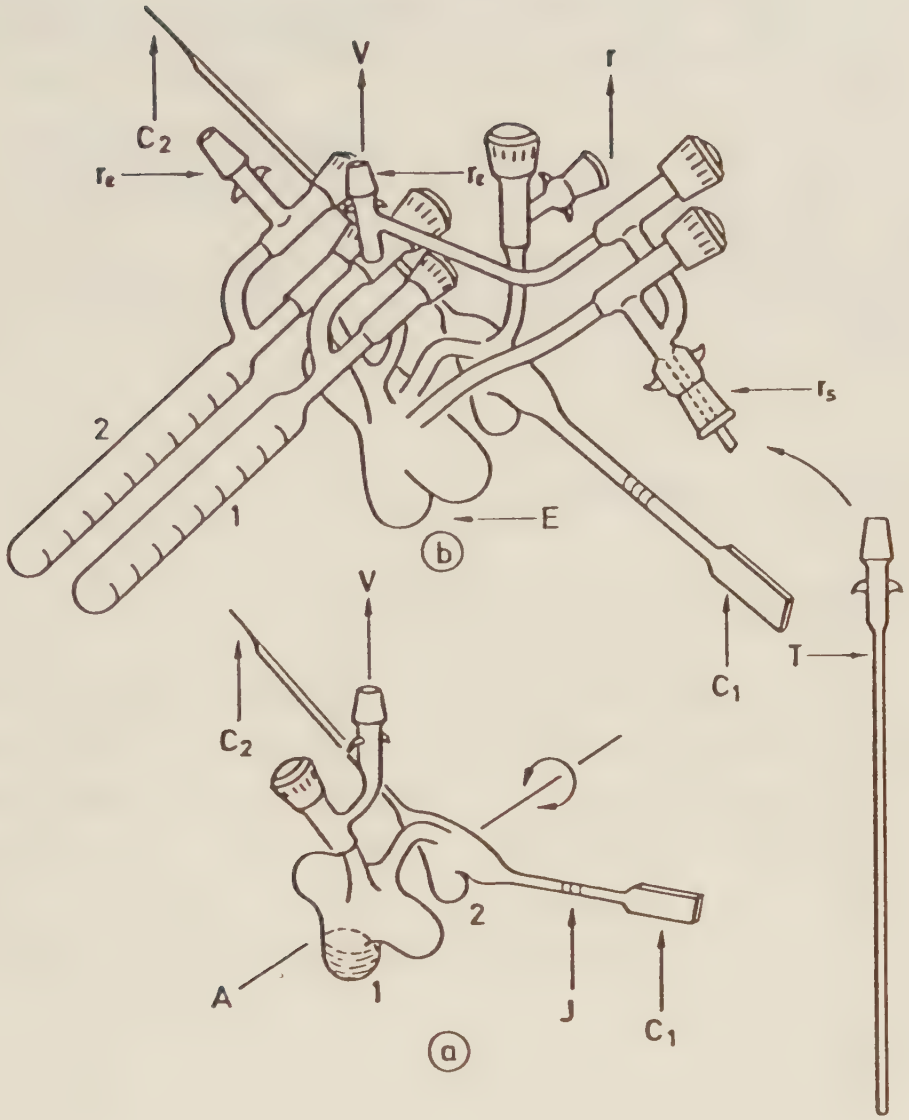


Figure 11 - Schéma des cellules.

a - J : jonction quartz pyrex
C_1 : cellule spectrophotométrique (P.O. = 1 mm) (quartz Suprasil)
C_2 : cellule R.P.E. (silice).

b - E : enceinte à réaction
r_e : rodage d'entrée pour l'introduction des solutions
r_s : rodage de sortie pour le prélèvement de tubes (T) R.M.N.
r : rodage prévu pour le branchement du ballon de gaz HCl.

rodages r_e. Elles sont ensuite mélangées dans l'enceinte à réaction (E) et on peut suivre l'évolution de la réaction par spectroscopie d'absorption et par R.P.E.

On prélève une fraction de la solution dans un tube R.M.N. (T) que l'on branche sur le rodage r_s et que l'on scelle sous vide. Le rodage r permet de raccorder la cellule au ballon de gaz HCl et donc de suivre quantitativement la réaction de protonation de la solution.

D - TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

D.1 - RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

Les spectres R.M.N. (1 H) ont été enregistrés avec un spectromètre VARIAN XL 100 (ν_{1H} = 100 MHz, H_o = 23,5 Kgauss) équipée de la transformée de Fourier et avec le spectromètre à haut champ CAMECA TSN 250 (ν_{1H} = 250 MHz, H_o = 58,7 Kgauss) équipée aussi de la transformée de Fourier. Tous les tubes sont scellés et les solvants deutérés (THF d_8 et toluène d_8) avec le TMS comme référence interne. Les spectres ont été enregistrés à -40°C et à +20°C.

D.2 - RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE

Les spectres R.P.E. ont été enregistrés sur un appareil VARIAN 4502. Le champ magnétique H est mesuré grâce à un gaussmètre VARIAN F8 couplé à un fréquencemètre ROCHAR 1149 A. La fréquence du Klystron a été mesurée par un fréquencemètre PHILIPS 4290 X.

La mesure du facteur g est donnée par la relation :

$$g = \frac{h\nu}{\beta H}$$

où

h : constante de Planck
β : magnéton de Bohr
ν : fréquence du klystron
H : champ magnétique

Les expériences à -196°C ont été effectuées en plaçant les échantillons dans un dewar en silice très pur contenant de l'azote liquide.

D.3 - SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION

Les spectres d'absorption ont été enregistrés à température ambiante sur un spectrophotomètre Beckman Acta IV M permettant de travailler dans le domaine de longueur d'onde compris entre 185 nm et 3 500 nm, les densités optiques allant jusqu'à 3.

D.4 - CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

Après ouverture sous vide de l'enceinte à réaction, le volume total des gaz est d'abord mesuré au moyen d'une pompe Toepler puis envoyé dans un échantillon à 2 boucles avant d'être analysé et dosé par chromatographie en phase gazeuse. Les analyses sont faites avec un chromatographe PERKIN-ELMER avec de l'argon comme gaz porteur.

Les surfaces des pics sont mesurées avec un intégrateur et la construction dans les mêmes conditions de courbes d'étalonnages pour les quatre gaz (hydrogène, oxygène, azote et méthane) permet de déterminer avec une bonne précision les volumes de gaz envoyés.

D.5 - DOSAGES CHIMIQUES

L'hydrazine est dosée par spectrophotométrie en phase aqueuse après récupération de l'échantillon * selon la méthode très précise de PESEZ et PETIT / 4 / : l'hydrazine réagit avec la paradiméthylaminobenzaldéhyde en milieu alcoolique et chlorhydrique pour former une hydrazone dont le coeffcient d'extinction au maximum d'absorption est :

$$(\lambda_{max} = 458 \text{ nm}) = 5{,}9.10^4 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$$

L'ammoniac est distillé (méthode de Kjedahl) et dosé par le réactif de Nessler. Mais celui-ci constituant un milieu fortement basique, l'hydrazine n'y est pas stable et se décompose en donnant partiellement de l'ammoniac. Il est donc nécessaire de séparer N_2H_4 et NH_3. L'échantillon est d'abord acidifié par HCl(1N), puis par H_2SO_4 0,1N pour former le sel d'ammonium $NH_4^+SO_4^-$ non volatil. On ajoute KIO_3 qui oxyde en milieu acide la totalité de N_2H_4 en N_2. Puis on ajoute de la potasse et on distille la solution qui est recueillie dans une fiole de 50 ml contenant un excès d'acide sulfurique 0,1N. On dose la solution avec le réactif de Nessler au moyen d'une courbe d'étalonnage construite à partir de solutions témoins de sulfate d'ammonium.

* sous des conditions différentes (cf. Chapitre III.A).

REFERENCES

/ 1 / D.C. BRADLEY et C.E. HOLLOWAY, J. Chem. Soc., 1968, 1316.

/ 2 / A. STREITWIESER Jr., V. MULLER-WESTERHOFF, G. SONNICHSEN, F. MARES, D.G. MORRELL, K.O. HODGSON et C.A. HARMON, J. Am. Chem. Soc., 1973, 95, 8644.

/ 3 / J.M. MANRIQUEZ, P.J. FAGAN et T.J. MARKS, J. Am. Chem. Soc., 1978, 100, 3941.

/ 4 / M. PESEZ et M. PETIT, Bull. Soc. Chim., 1947, 5, 114.

CHAPITRE III

ETUDE D'UNE ESPECE INTERMEDIAIRE : L'HYDRAZINE

Dans le complexe de la nitrogénase qui catalyse la réduction du diazote en NH_3, des essais / 1, 2 / ont été vainement tentés depuis plusieurs années en vue de détecter des intermédiaires azotés partiellement réduits, soit sous forme libre, soit liés à l'enzyme. Ce n'est qu'en 1978 que THORNELEY et coll. / 3 / réussissent à mettre en évidence pour la première fois la production de N_2H_4 au côté de NH_3, preuve indirecte de l'existence d'espèces de type N_2H_x durant le processus de fixation et de réduction du diazote. Les rendements en N_2H_4 sont identiques, que le complexe enzymatique soit hydrolysé par une solution acide (HCl 1 N) ou basique (NaOH, 1 N).

Par ailleurs, les auteurs supposent souvent dans un grand nombre de systèmes chimiques / 4-8 / que NH_3 formé provient de la réduction de N_2H_4 produite dans un stade intermédiaire. Or N_2H_4 est elle-même un réducteur puissant, capable de réduire de nombreux complexes métalliques, même à l'état de métal / 9 / tandis qu'elle s'oxyde totalement en azote ou se dismute en un mélange d'azote et d'ammoniac. On se propose donc de commencer par étudier la réactivité de réducteurs chimiques tels que les anions hydrocarbures aromatiques sur N_2H_4 libre avant de s'intéresser ensuite aux propriétés d'oxydo-réduction de N_2H_4 complexée, ces deux formes de l'hydrazine étant susceptibles d'être présentes comme intermédiaires dans le schéma réactionnel conduisant de N_2 à NH_3.

A - L'HYDRAZINE LIBRE

L'hydrazine est un composé thermodynamiquement instable qui est lentement attaqué par l'air ou par l'oxygène avec libération d'azote. Elle est aussi catalytiquement décomposée par les moindres traces d'impuretés selon des mécanismes variés. Les solutions d'hydrazine dans le THF sont préparées sous atmosphère d'argon et les échantillons dégazés et conservés plusieurs jours avant que les gaz ne soient extraits et analysés par chromatographie en phase gazeuse. Les volumes d'azote mesurés sont très faibles et indiquent que le taux de décomposition de N_2H_4 dans le THF selon la réaction de disproportionnation suivante :

$$3\ N_2H_4 \rightarrow N_2 + 4\ NH_3$$

est négligeable : 0,32 °/₀₀ par heure.

A.1 - Propriétés des solutions de réducteur

Les réducteurs employés dans toutes nos expériences sont les anions hydrocarbures aromatiques Np^-Na^+ et Np^-Li^+. Les métaux alcalins (Na^+, K^+, Li^+, ...) réagissent avec les hydrocarbures aromatiques dans le 1.2 DME ou le THF en transférant 1 ou 2 électrons et forment des mono ou dianions / 10 /. L'existence de tels ions résulte à la fois de l'affinité électronique de l'hydrocarbure et de l'énergie de solvatation de la paire d'ions résultante. L'avantage de ces anions, dont le potentiel redox est très proche de celui des métaux alcalins (P. redox Np^-Na^+ = - 2,5 V) / 10 / qu'ils permettent de travailler en milieu homogène et peuvent être additionnés non pas en excès mais en quantité stoechiométrique après un dosage acidimétrique en prélevant sous vide un volume connu de solution réductrice que l'on hydrolyse (cf. Chapitre II, § B.9).

De plus, ces solutions sont intensément colorées et on peut suivre leur évolution par leurs spectres d'absorption

/ 11, 12 / ou même R.P.E., le monoanion qui possède un électron non apparié étant paramagnétique.

Les anions hydrocarbures sont connus non seulement pour leurs réactions de transfert d'électrons :

$$Ar^{-} + C \rightarrow C^{\cdot -} + Ar \qquad (1)$$

mais aussi pour leurs réactions d'abstraction de protons car ils ont de très fortes propriétés basiques, pouvant détacher un proton de molécules de $P_{KA} \leqslant 33$ / 10 / :

$$Ar^{-\cdot} + HB \rightarrow B^{-} + ArH^{\cdot} \qquad (2)$$

$$Ar^{--} + HB \rightarrow B^{-} + ArH^{\cdot -} \qquad (3)$$

Parmi les trois bases $Ar^{-\cdot}$, $ArH^{\cdot -}$ et Ar^{--}, le dianion Ar^{--} est la base la plus forte.

Dans le cas du naphtalène qui nous intéresse particulièrement ici et en présence du cation Li^{+} seulement, nous avons observé l'apparition d'une coloration violette qui n'est stable qu'à basse température (- 80°C) et qui est due à la formation du dianion Np^{--}, $2Li^{+}$ / 13 /. Au cause de sa très grande réactivité, son spectre d'absorption qui présente un maximum à 555 nm / 14 / ne peut pas être exempt de l'absorption de l'espèce $NpH^{-\cdot}$, qui absorbe vers 390 nm et provient de la réaction du dianion avec le solvant. La formation du dianion Np^{--} en présence de lithium seulement est expliqué ainsi : lorsque le cation est plus petit ($Li^{+} < Na^{+} < K^{+} < Cs^{+}$) l'énergie de solvatation est plus importante et la proportion de paires d'ions séparées du solvant augmente par rapport aux paires d'ions en contact. SMID / 13 / a observé qu'à température ambiante $Na^{+}Np^{-}$ existe dans le THF essentiellement comme paires d'ions en contact alors que $Li^{+}Np^{-}$ est présent en tant que paires d'ions séparés par le solvant. Selon cet auteur / 13 /, l'énergie gagnée par la solvatation des ions de la

paire Li^+Np^- serait suffisante pour compenser la différence entre le premier et le deuxième potentiel redox du naphtalène (∿ 0,2 à 0,3 eV) / 10 /.

Des études de réactivité sur ces deux sortes de paires d'ions ont indiqué que la paire d'ions séparée du solvant est beaucoup plus réactive que la paire d'ions en contact et avoisine celle de l'ion libre / 15 /.

A.2 - Etude de la réaction de réduction de N_2H_4 dans le THF par l'anion naphtalénure (Na^+ et Li^+)

Les solutions d'hydrazine dans le THF préparées sous atmosphère d'argon, sont dosées (10^{-3} à 10^{-2} M) puis dégazées. On met en contact sous vide la solution initialement verte de naphtalénure (∿ 10^{-2} M) sur la solution d'hydrazine dissoute dans le THF et refroidie à - 40°C. Après réchauffement et après des temps de réaction variant entre 1 et 5 heures, les gaz issus de la réaction sont extraits et analysés par chromatographie en phase gazeuse. Les dosages d'hydrazine sont effectués par prélèvement sous atmosphère d'argon d'un volume connu de solution qui est ensuite hydrolysée par une solution HCl 1 N.

Le solvant est évaporé tandis que le sel est repris en phase aqueuse et dosé par la méthode très précise de PESEZ et PETIT / 16 /. En présence de Np^-Li^+, on a procédé à l'hydrolyse sous vide de la solution. Le volume total des gaz issus de la réaction d'hydrolyse est ainsi analysé par chromatographie en phase gazeuse.

A.3 - Résultats

En mettant en contact la solution de naphtalénure avec la solution d'hydrazine dans le THF, on observe la décoloration immédiate de la solution verte réductrice, même à basse température. Après plusieurs minutes on observe la présence d'un dépôt blanchâtre sur les parois, et qui ne se dissout que très

faiblement. Le spectre d'absorption de la solution (figure 1) indique que les bandes de l'anion Np^- ont totalement disparu tandis que dans l'U.V. apparaît un spectre d'absorption identique à celui du naphtalène et qui, d'après la détermination des coefficients d'extinction, indique la transformation totale du naphtalénure en naphtalène. Que ce soit en présence de Np^-Li^+ ou de Np^-Na^+, présent soit en quantité stoechiométrique, soit en excès, les mesures à la pompe Toepler indiquent qu'ils ne se forment pas du tout de gaz à l'étape de réduction. Par contre les quantités d'hydrazine restante dosée diffèrent selon la nature du cation : Na^+ ou Li^+.

A.3.1 - Naphtalénure de sodium

Le premier résultat important concerne la récupération totale pour la première fois de l'hydrazine en présence d'une solution de naphtalénure de sodium présent même en excès (2 à 3 fois) par rapport à l'hydrazine.

Mais il est nécessaire d'opérer selon des conditions bien définies. Lorsqu'on procède à l'abri de l'oxygène, l'hydrolyse du milieu par une solution HCl 1 N ou H_2SO_4 1 N permet de retrouver la totalité de l'hydrazine initiale. Une fois acidifiée, on constate que l'hydrazine ne peut plus être décomposée au contact de l'air et demeure stable. Par contre, lorsqu'on hydrolyse la solution à l'abri de O_2 mais en présence d'autres agents protonants, on observe que les quantités d'hydrazine dosées après 1 ou 2 heures de contact varient entre 80 $\pm$ 2 % pour le milieu netre et 70 $\pm$ 2 % pour le milieu basique. L'hydrazine n'est pas stable dans ces milieux, en effet, la décomposition s'accentue en fonction du temps : on ne retrouve que 40±2% de celle-ci en milieu neutre contre 10 $\pm$ 2 % en milieu basique. Lorsque la solution est ouverte directement à l'air sans hydrolyse préalable, l'hydrazine est aussitôt totalement décomposée. Ces expériences montrent que les électrons présents en excès dans le milieu sous la forme de Na^+Np^- ou Li^+Np^- n'ont pas d'action destructrice sur N_2H_4 dans le THF, et contrairement aux affirmations de certains travaux / 4-8 /, N_2H_4 est stable.

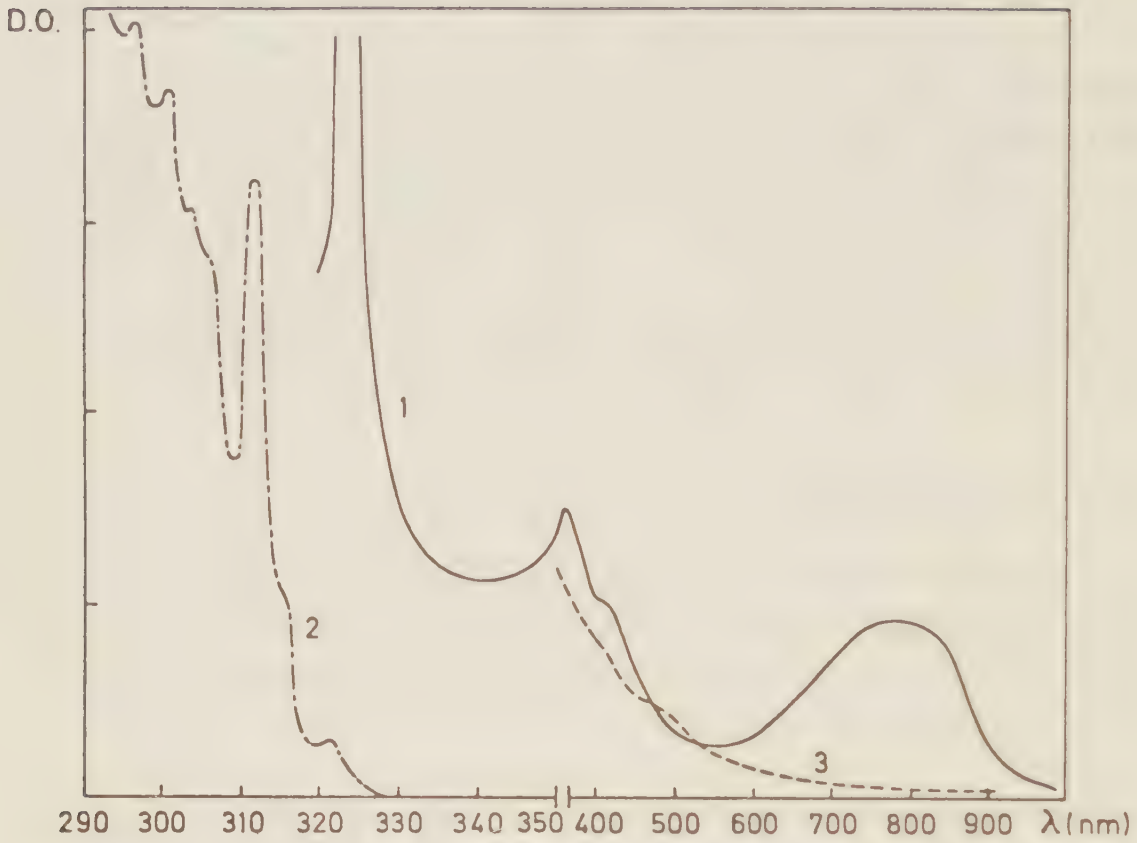


Figure 1 - Spectres d'absorptions enregistrés à 20°C de solutions diluées :

1 - Na^+Np^- dans le THF (référence : THF)

2 - N_2H_4 + Na^+Np^- (x3) dans le THF (référence : THF)

3 - Même solution dans NH_3 liquide (référence : THF).

Nos résultats montrent que l'hydrazine, ou plus exactement "l'espèce formée" lors de la réaction de réduction du naphtalénure sur N_2H_4 serait détruite au moment de l'hydrolyse et les résultats contradictoires de la littérature proviendraient des méthodes de dosage.

L'espèce formée lors de la réaction de réduction est beaucoup plus sensible à la présence d'oxygène qu'à l'absence de milieu acide qui entraîne seulement sa décomposition lente.

A.3.2 - Naphtalénure de lithium

En procédant de façon identique, le pourcentage de récupération de N_2H_4 est de 70 ± 3 %, que ce soit en préence d'une quantité stoechiométrique ou d'un excès de Np^-Li^+ (2 à 3 fois). Notre valeur, constante sur plusieurs expériences, indique qu'il s'agit bien de réactions qui ne sont pas distinctes du processus à l'étude et exclut une décomposition due à des impuretés ou à une rentrée d'air car, dans ce cas, il se formerait de l'azote. Notre valeur est identique à celle trouvée par RUMMEL et coll. / 8 /. Ces auteurs n'ont pas trouvé d'interprétation en ce qui concerne leurs résultats.

On a alors modifié la méthode de récupération de N_2H_4 en procédant à l'acidification sous vide de la solution par un excès de gaz HCl afin d'éliminer toutes traces possibles d'O_2. Les mesures à la pompe Toepler indiquent qu'ils ne se forment pas du tout de gaz à l'étape d'hydrolyse. Dans ces conditions, on a pu récupérer pour la première fois la totalité de l'hydrazine, même en présence d'un excès de naphtalénure de lithium (x3). Ceci semble donc indiquer que les traces d'O_2 sont à l'origine de la récupération incomplète de N_2H_4 au moment de son passage en phase aqueuse, puisqu'en hydrolysant sous vide en présence de solutions aqueuses dégazées, les pourcentages de récupération de N_2H_4, respectivement de 95 ± 2 % en milieu neutre et de 80 ± 2 % en milieu basique, sont toutefois supérieurs à ceux obtenus sans prendre de précautions vis-à-vis

de O_2 (70 $\pm$ 3 %). Ces résultats confirment les remarques précédentes, c'est-à-dire que "l'espèce formée" pendant la réaction de réduction serait détruite par les traces d'O_2.

A.4 - Interprétations

A l'échelle de temps de nos expériences, la stabilité relative des solutions de naphtalénure (Na^+ ou de Li^+) semble exclure a priori une réaction faisant intervenir le solvant. En présence de Li^+, le pourcentage de dianion par rapport au monoanion dépend du rapport Li/Np. En présence d'un très léger excès de métal, on estime à 1 ou 2 % le pourcentage du dianion et, par conséquent, la concentration de l'anion hydronaphtyl NpH^-, éventuellement formé, négligeable. Les analyses de gaz effectués sur plusieurs échantillons indiquent qu'il ne se forme pas de CH_4 qui proviendrait de l'ouverture du cycle tétrahydrofuranne. Dans la littérature on mentionne que le THF serait stable en présence de réducteurs énergiques comme Na ou $LiAlH_4$ / 17 /.

On attribue la décoloration de la solution verte de l'anion naphtalénure à la réaction d'abstraction d'un proton de l'hydrazine selon :

$$Np^- + N_2H_4 \rightarrow N_2H_3^- + NpH^{\cdot} \qquad (1)$$

On a essayé de mettre en évidence par spectroscopie d'absorption l'anion hydrazidure $N_2H_3^-$. Il existe très peu de renseignements sur les hydrazidures excepté que ce sont des solides blancs très sensibles aux traces d'eau et d'oxygène / 18 /, et très semblabes aux amidures NH_2^-. Le P_K du couple $N_2H_4/N_2H_3^-$ dans l'ammoniac liquide est de 14 à 20°C / 19 /. Mais dans le THF il n'existe aucune donnée sur les propriétés acido-basiques de l'hydrazine. Les travaux de PERICHON et coll. / 20 / soulignent la très faible solubilité des ions amidures dans la plupart des solvants organiques, en particulier le THF. Le dépôt blanchâtre observé peut donc être attribué au sel de

lithium (ou de sodium) de l'anion hydrazidure. Le spectre d'absorption de cette même solution après évaporation du THF et condensation de NH_3 liquide (figure 1) ressemble à celui de l'anion diphénylamidure $(C_6H_5)_2N^-$ formé après irradiation en matrice méthyltétrahydrofuranne / 21 / (λ_{max} = 380 nm) et à celui de l'anion $Li^+(C_6H_5)_2N^-$ / 22.a / qui absorbe fortement à 400 nm.

L'absence d'hydrogène moléculaire à l'étape de réduction permet d'exclure des réactions telles que :

$$H + H \rightarrow H_2 \qquad (2)$$

$$H + N_2H_4 \rightarrow N_2H_3 + H_2 \qquad (3)$$

ou $$H + N_2H_4 \rightarrow NH_3 + NH_2 \qquad (4)$$

qui serait destructrice de N_2H_4.

On suppose que N_2H_4 se comporterait plutôt comme un acide faible dans le THF et l'anion naphtalénure réagirait sur le proton libéré par la dissociation (réaction 1) acide base.

- En présence d'une quantité stoechiométrique de réduction se produirait la réaction de recombinaison biradicalaire / 5 / :

$$NpH^\cdot + NpH^\cdot \rightarrow Np + NpH_2 \qquad (5)$$

La réaction (6) est exclue :

$$NpH^\cdot + NpH^\cdot \rightarrow 2\,Np + H_2 \qquad (6)$$

- En présence d'un excès de réducteur se produirait la réaction suivante / 7 / :

$$Np^- + NpH^\cdot \rightarrow NpH^{\cdot -} + Np \qquad (7)$$

suivie de :

$$NpH^{\cdot -} + N_2H_4 \rightarrow N_2H_3^- + NpH_2 \qquad (8)$$

Ce mécanisme qui explique l'absence de H_2 nous oblige toutefois à supposer que le début du spectre d'absorption observé dans l'U.V. (figure 1), précédemment attribué au naphtalène, serait dû en fait à l'absorption du naphtalène et du dihydronaphtalène présents en quantités égales. Une autre interprétation consisterait à envisager l'attaque radicalaire de NpH$^{\cdot}$ sur le THF avec rupture de la liaison C-O et formation intermédiaire du radical $CH_3(CH_2)_2CH_2O^{\cdot}$. La constante de vitesse pour la réaction des atomes H sur THF qui a été trouvée égale à 3.10^7 M^{-1} s^{-1} / 22.b / montre que la réaction de NpH sur le solvant peut rentrer en compétition avec la réaction de recombinaison radicalaire / 5 /.

Le radical $CH_3(CH_2)_2CH_2O^{\cdot}$ disparaîtrait par dimérisation avec certaines réactions de réarrangements :

$$2CH_3CH_2CH_2CH_2O^{\cdot} \rightarrow 2CH_3CH_2CH_2\dot{C}HOH \rightarrow CH_3CH_2CH_2\underset{OH}{CH}\text{-}\underset{OH}{CH}CH_2CH_2CH_3$$

On expliquerait aussi les résultats différents selon la nature du cation : Np^-Li^+ étant un réducteur plus fort que Np^-Na^+ du fait de la nature différente des ions, pourrait détacher plus aisément un proton de l'hydrazine. On sait que seul le lithium est capable de former des imidures $N_2H_2^{--}$. On suppose qu'il existerait une proportion plus importante de l'hydrazine sous forme anionique en présence de lithium et que la réactivité de la paire Na^+, $N_2H_3^-$ serait plus faible que celle de Li^+, $N_2H_3^-$ par analogie avec Np^-Na^+ et Np^-Li^+. En présence de Na^+ il s'agirait de paires d'ions en contact tandis qu'en présence de Li^+ il s'agirait de paires d'ions séparées par le solvant, donc beaucoup plus réactives, notamment vis-à-vis de l'oxygène.

A.5 - Conclusion

En résumé, ces expériences ont montré que l'hydrazine dans le THF est stable en présence de réducteurs forts comme les anions hydrocarbures aromatiques qui favorisent seulement sa dissociation sous la forme de l'anion $N_2H_3^-$ qui se décompose lentement lorsque le milieu n'est pas acidifié mais spontanément en présence d'O_2. Les dosages chimiques indiquent que l'hydrazine n'est stable qu'en milieu acide. La récupération incomplète de l'hydrazine ne provient pas de la réaction de réduction, mais plutôt des méthodes de dosage employées au moment de l'hydrolyse qui apparaît d'ores et déjà comme une étape très importante.

Ces résultats permettent d'éclairer un certain nombre de travaux de la littérature / 4-8 / qui indiquent des rendements variables en N_2H_4. Ils indiquent aussi que, dans un certain nombre de systèmes chimiques, l'ammoniac formé ne provient pas de la réduction de l'hydrazine libre présente en solution mais d'une ou d'autres espèces que l'on se propose d'étudier.

B - COORDINATION DE L'HYDRAZINE AVEC LES COMPLEXES DE MÉTAUX DE TRANSITION

B.1 - Bibliographie

Indépendamment du rôle d'intermédiaire dans les étapes de la fixation et de la réduction du diazote que l'on pouvait attribuer aux complexes hydrazinés, ceux-ci se sont révélés être d'excellents composés de départ pour la synthèse des complexes diazotés eux-mêmes / 23 / ; par exemple :

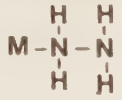
$$\left[C_5H_5\ M\ (CO)_2\ N_2H_4\right] + 2\ H_2O_2 \xrightarrow[THF]{Cu^{2+}} \left[C_5H_5\ M\ (CO)_2N_2\right] + 4\ H_2O \qquad (1)$$

où M = Mn, Re.

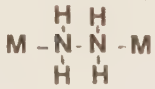
$$\left[C_6H_6\ Cr\ (CO_2)\ N_2H_4\right] + 2\ H_2O_2 \xrightarrow[THF]{Cu^{2+}} \left[C_6H_6\ Cr\ (CO)_2N_2\right] + 4\ H_2O \qquad (2)$$

Il existe plusieurs modes de coordination de l'hydrazine avec les complexes de métaux de transitions, soit en tant que ligande monodentate, bidentate "bridging" ou "chelate".

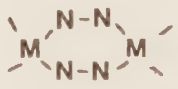
ligande monodentate



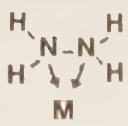
ligande bidentate "bridging"



ou



ligande bidentate "chelate"



La difficulté d'étudier les propriétés de coordination de l'hydrazine est due au fait que c'est également au puissant agent réducteur comme on vient de le voir, et qu'aux propriétés de ligande s'ajoutent les propriétés d'agent réducteur, ce qui non seulement limite le nombre de composés de coordination de N_2H_4 elle-même, mais complique les études. La description des réactions entre l'hydrazine et un métal de transition inclut donc à la fois des réactions de réduction aussi bien que des réactions de coordination de l'hydrazine même. En 1976, dans une revue très détaillée / 24 /, J. Dilworth faisait part de l'existence d'un certain nombre de formulations incorrectes, le nombre de protons retenus par N_2H_4 pendant la coordination n'étant pas toujours exact / 25 /. Cet auteur a indiqué l'existence de corrélation entre le groupe du métal de transition et les produits de réaction de N_2H_4. C'est ainsi que les complexes de type diazène (HN = NH), hydrazido (2-) ($N-NH_2$) et hydrazido (1-) ($HN-NH_2$) peuvent être obtenus avec les métaux de transitions de la première rangée, en fonction du métal et des conditions de réaction. Par contre, les réactions de N_2H_4 avec les métaux des deuxième et troisième rangées forment des complexes contenant des ligands de type imido (=NH), diazénido (N=NH) et nitrodo (N≡M).

- Dans les complexes suivants, l'hydrazine se comporte comme une simple base de Lewis, sans réactions d'oxydation ou de déprotonation :

1 - Ligande monodentate

On en connaît de nombreux exemples (cf. Tableau I) qui ont pu être caractérisés par des études aux rayons X. La longueur de la liaison N-N qui est égale à 1,464 Å est identique à celle de l'hydrazine libre (1,462 Å) / 26 /.

2 - Ligande bidentate "bridging"

Les complexes de type $\left[M(II)\ (N_2H_4)_2X_2\right]_n$ (cf. Tableau I) sont en général très peu solubles et non réactifs. Des

TABLEAU I

1. Complexes monodentate	Remarques	Références
$MX_2(H_2NNHPh)_2$	M = Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) X = Cl, Br, I Prép. : MX_2 + 2phNHNH$_2$ dans ROH Complexe polymérique pour Ni(II) Mn(II) et Cd(II)	26 - 32
$[(Me_2PhP)_3MX_2\ (H_2NNHR)]$	M = Ru, Os X = Cl, Br R = Me, Ph Prép. : $(Me_2PhP)_3MX_3$ + $RNHNH_2$ dans EtOH	33
$[Co(H_2NNHMe)_6]\ Cl_2$	Prép. : $COCl_2$ + anhydre $MeNHNH_2$	34
$[Mn(II)\ (N_2H_4)_2(N_2H_3CO_2)_2]$	M = Mn(II), Co(II), Ni(II) et Zn(II) Prép. : Mn(II) + N_2H_4 (85 % aqueux) + CO_2 dans NH_3 aqueux	35
2. Complexes bidentate "bridging"		
$[M(II)\ (N_2H_4)_2X_2]_n$	M = Mu, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn et Cd X = Cl, Br, I, CH_3, CO_2 ou NCS Prép. : M(II) + N_2H_4 (85 % aqueux) dans H_2O	36 - 38
$[Cu(I)\ CN\ (N_2H_4)]_n$		39

études aux rayons X sur $\left[Mn(II)\ (N_2H_4)_2Cl_2\right]_n$ / 15 / et sur $\left[Zn(II)\ (N_2H_4)_2Cl_2\right]_n$ / 40 / ont montré l'existence de structures à chaînes infinies avec des molécules de N_2H_4 en position cis et des ions Cl en position trans. Dans tous ces complexes, la longueur de la liaison, qui varie entre 1,45 et 1,48 Å, est très peu différente de celle de N_2H_4 libre.

- Par contre, dans les complexes de type "bidentate" chelate", l'hydrazine peut être déprotoné ou oxydé tout en demeurant lié au métal. Tandis qu'il existe de nombreux exemples de ligands hydrazine à la fois "monodentate" et "bidentate" bridging" caractérisés par des études aux rayons X, on ne connaît pas d'exemples vérifiés d'hydrazines liées de manière "chelate".

Nous allons présenter ici les résultats obtenus lors de l'étude de la complexation de N_2H_4 avec l'isopropanolate de titane et le trichlorure de vanadium dans leurs différents états de réduction par différentes techniques : R.M.N. (^1H), R.P.E. spectroscopie d'absorption et analyse des produits stables.

B.2 - L'isopropoxyde de titane (IV) et ses états de réduction

1 - Propriétés des alcoxydes de titane (IV)

Les alcoxydes de titane représentent probablement le groupe le plus largement étudié des composés organiques du titane. Les raisons en sont, d'une part, une relative facilité de préparation (cf. Chapitre II, § B.5), d'autre part leurs intérêts pour la synthèse de polymères. La plupart des alcoxydes sont des liquides transparents avec de hauts points d'ébullition, s'hydrolysant très rapidement à l'air. On a suggéré / 41 / que dans le groupement alcoxo l'oxygène qui est attaché au métal a une plus grande densité électronique et donc peut être meilleur donneur π que l'oxygène de molécules

organiques telles que les alcools, les éthers, etc..., ce qui expliquerait que les alcoxydes de métaux se polymériseraient au lieu de former des complexes avec les autres molécules donneurs. On pense aussi que la polymérisation vient de la tendance du métal à étendre son nombre de coordination de 4 à 6 / 42 /. Il y a eu de nombreuses controverses sur les structures possibles des alcoxydes à la fois à l'état solide et en solution. Les études aux rayons X sur $[Ti(OEt)_4]_4$, $[Ti(OMe)(OEt)_3]_4$ et $[Ti(OMe)_4]_4$ / 43, 44 / ont montré que la molécule est tétramérique et que les atomes de titane sont coordonnés octahédriquement aux six atomes d'oxygène.

Le degré de polymérisation des différents alcoxydes dépend de plusieurs facteurs : solvant, concentration, ... Les études RMN (^1H) en fonction de la température ont montré l'existence d'équilibres monomères-dimères et mis en évidence l'échange des protons des groupes "terminaux" avec les groupes "bridging" / 45 /. Selon que les échantillons sont fraîchement distillés ou pas, les spectres RMN (^1H) diffèrent notablement à cause de l'existence de trimères ou de tétramères. D'après des mesures de cryoscopie, Bradley et al. / 42 / ont montré que seul l' isopropoxyde de titane (IV) est monomère dans le benzène et le cyclodexane à 5°C.

La figure 2 présente le spectre RMN (^1H) de l'isopropoxyde de titane (IV) dissous dans le toluène deutéré (10^{-2} à 10^{-1} M) que nous avons enregistré à - 40°C. On observe un doublet situé à δ = 1,26 ppm (J = 9 Hz) par rapport au TMS provenant du CH_3 en interaction avec le CH et à champ plus bas (δ = 4,65 ppm ; J = 7 Hz) la structure de quadruplet provenant du CH. Entre - 40°C et + 20°C, on n'a observé aucune variation de déplacements chimiques ni l'apparition de nouveaux signaux. Le spectre RMN (^1H) enregistré à 20°C à partir d'une solution d'isopropoxyde de titane (IV) dissous dans le THF d_8 (10^{-2} à 10^{-1} M) ne présente pas de différences notables, ce qui confirme que Ti $(OR)_4$ est un composé monomère entre - 40°C et + 20°C dans le toluène et le THF deutéré. Sa structure monomère

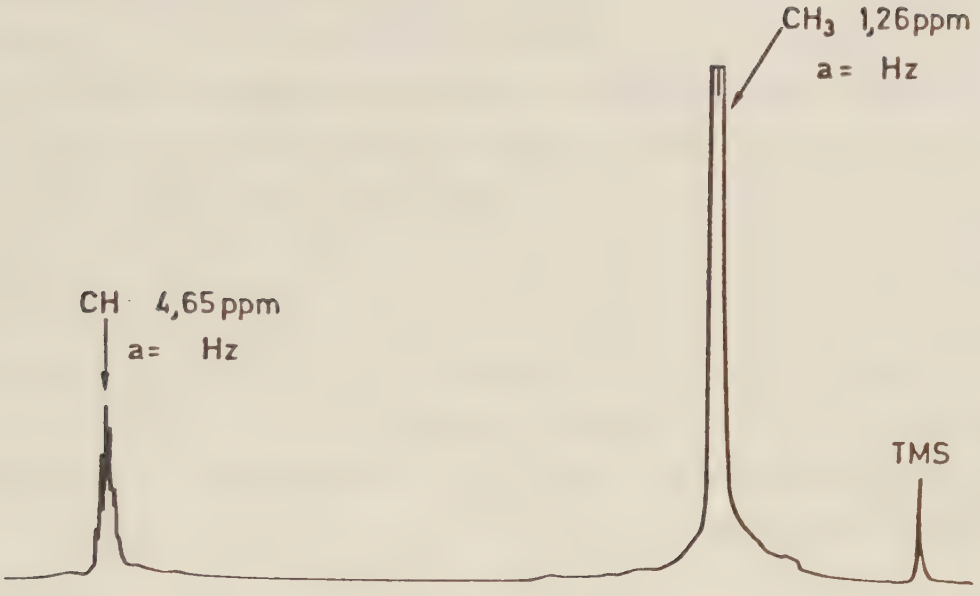


Figure 2 - Spectre RMN (^1H) et Ti (IV) $(OC_3H_7)_4$ dans le toluène d_8 à - 40°C.

permet de s'attendre à un environnement tétrahédrique (Td) de l'atome de titane avec les quatre atomes d'oxygène.

Dans la littérature la seule donnée existante concerne la molécule de CH_3 $Ti(OR)_3$ dissoute dans CCl_4 dont les valeurs de déplacements chimiques sont respectivement : δ (CH_3) = 0,57 ppm ; δ (CH) = 4,75 ppm et δ (CH_3) = 1,35 ppm / 46 /. Elles montrent que le remplacement du groupement $-CH_3$ par le groupement -OR se manifeste par un effet d'écran du groupement -CH et une diminution du déplacement interne Δ $(\delta_{CH} - \delta_{CH_3})$ du groupe isopropyl, ce qui s'explique par le meilleur caractère de donneur π du groupement -OR et traduit une diminution de l'électronégativité de l'atome d'oxygène lié au titane.

De configuration d_o, le spectre d'absorption du titane (IV) ne présente évidemment aucune bande d-d mais des transitions électroniques très intenses situés dans l'U.V. lointain. Les coefficients d'extinction que l'on a pu déterminer entre 300 nm et 220 nm sont assez en accord avec ceux de C. DIJKGAAF et coll. / 47 / en milieu cyclohexane(cf. Tableau II). Il existe une grande similitude entre les spectres électroniques de $TiCl_4$ et $Ti(OR)_4$, la substitution des atomes de Cl pour les groupements OR entraînant un déplacement des transitions électroniques vers les hautes fréquences, ce qui traduit une diminution du pouvoir accepteur du métal. Il s'agit de transitions de transfert de charge du ligand au métal, tout à fait comparables à celles de $TiCl_4$ et indépendantes du solvant.

2 - Etude par spectroscopie d'absorption de la réduction de Ti(IV) $(OC_3H_7)_4$ dans le THF

Il existe relativement peu de renseignements sur les bas degrés d'oxydation des complexes organo-métalliques, compte tenu du fait que ce sont de forts agents réducteurs nécessitant l'emploi de lignes à vide et autres techniques précédemment décrites, si l'on veut pouvoir garantir de la fiabilité des résultats.

Le réducteur (Na^+Np^-), dont la concentration a été déterminée, est ajouté en quantité stoechiométrique et de façon très progressive sur la solution d'alcoxyde de titane (IV) dans le THF (10^{-2} à 3.10^{-1} M) jusqu'à un total de 6 équivalents réducteurs. Entre chaque addition la solution est agitée pendant plusieurs minutes avant l'enregistrement des spectres, la plupart des réactions étant relativement lentes. Bien que les densités optiques soient toujours beaucoup trop importantes pour pouvoir être mesurables aux concentrations auxquelles on travaille, nous avons néanmoins pu enregistrer les spectres d'absorption grâce aux cellules de mélange qui permettent de faire des dilutions successives "in situ" de la solution maintenue sous vide.

TABLEAU II

Coefficients d'extinction de Ti(IV)$(OC_3H_7)_4$ à 20°C

a : dans le THF (nos valeurs)

b : dans le cyclohexane / 47 /

λ (nm)	ε ($M.cm^{-1}$) (nos valeurs)	Référence / 47 /
300	$2,50 \pm 0,30 \quad 10^2$	
290	$9,50 \pm 0,30 \quad 10^2$	
280	$1,850 \pm 0,030 \quad 10^3$	
270	$3,100 \pm 0,10 \quad 10^3$	
260	$4,900 \pm 0,20 \quad 10^3$	
250	$6,750 \pm 0,50 \quad 10^3$	$3,400 \quad 10^3$
240	$6,800 \pm 0,50 \quad 10^3$	6,300
230	$1,0700 \pm 0,04 \quad 10^4$	8,200
220	$1,0800 \pm 0,04 \quad 10^4$	$1,1500 \quad 10^4$
210		1,8200
200		

Les spectres d'absorption obtenus avec des solutions de concentrations initiales comprises entre 10^{-2} M et 10^{-1} M sont présentés sur la figure 3. L'échelle de densité optique est arbitraire car les points n'ont pas été normalisés. La présence de plusieurs espèces en solution n'a pas permis la détermination de coefficients d'extinction. En présence d'un équivalent réducteur de Na^+Np^- on observe une solution de couleur bleue verte, avec des dépôts bleutés. Dans les autres cas les solutions sont très colorées, brunes plus ou moins violines, indiquant des états d'oxydation mélangés. Pour $Np^-/Ti = 1$, le spectre d'absorption présente une large bande avec un maximum à $\lambda = 780$ nm que nous attribuons à l'ion Ti(III) ($3d^1$).

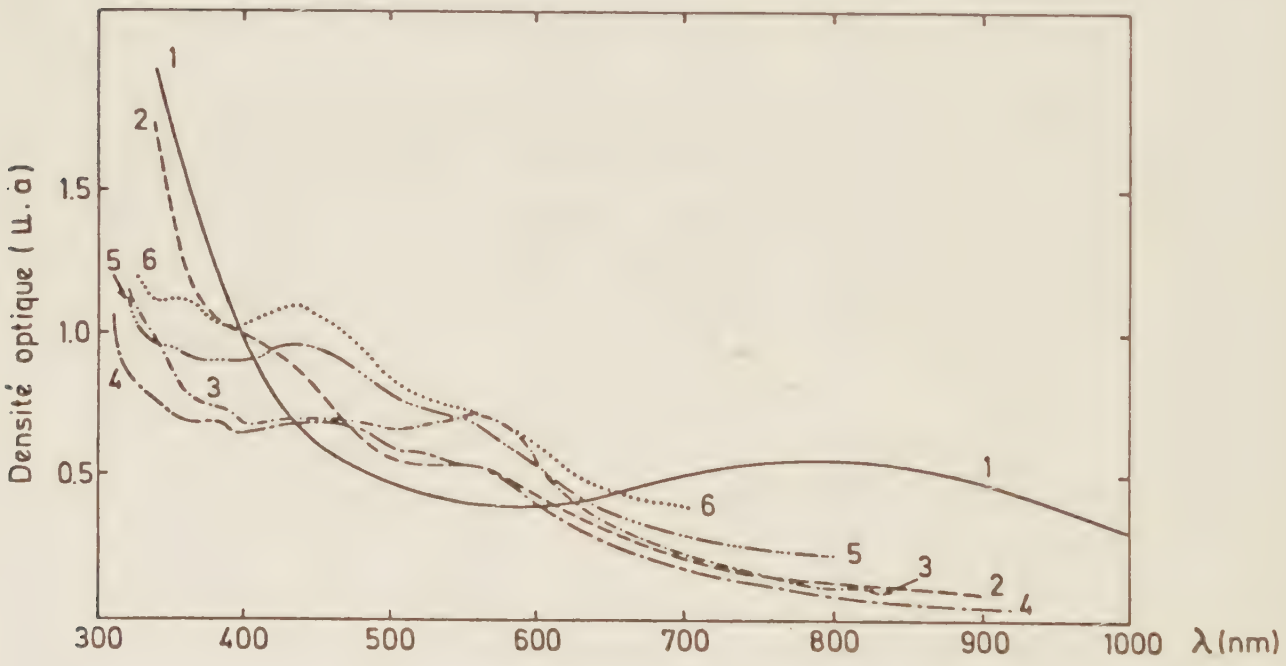


Figure 3 - Spectres d'absorption de Ti(IV) $(OC_3H_7)_4$ dans le THF pour différentes additions de réducteur (Na^+Np^-).

1 : $Np^-/Ti = 1$

2 : $Np^-/Ti = 2$

.....

Température : 20°C

Référence : THF

L'état fondamental (^2D) du titane (III) est séparé sous l'effet d'un champ octahédrique en 2 niveaux $^2T_{2g}$ et Eg et dans le cas d'un complexe octahédrique de symétrie Oh, on s'attend à trouver une bande d'absorption unique centrée à λ = 500 nm et correspondant à l'énergie de la transition (20.000 cm^{-1}). C'est le cas de l'ion Ti $(H_2O)_6^{3+}$ / 48 /, qui présente une large bande à 20.100 cm^{-1} avec un épaulement à 17.000 cm^{-1} attribué à une petite distorsion de l'environnement octahédrique. La plupart des complexes de Ti(III) sont de symétrie plus basse et la coordination est octahédrique avec des distorsions trigonales plus ou moins importantes : les spectres d'absorption des complexes / 49 / $\left[Ti(en)_3\right]^{3+}3Cl^-$ et $\left[Ti(pn)_3\right]^{3+}3Cl^-$ (en = $NH_2CH_2CH_2NH_2$ et pn = $CH_3CHNH_2CH_2NH_2$) avec des bandes centrées à 13.500 cm^{-1} (740 nm) et 37.500 cm^{-1} (270 nm) ont été interprétés en termes de transition entre les états $^2A_1 \rightarrow 2E$ qui proviennent du "splitting" des états $^2T_{2g}$ et Eg sous l'effet du champ trigonal de symétrie D_3. Dans le cas de l'alcoxyde de titane (III) nous attribuons la bande centrée à 780 nm à la transition $^2A_1 \rightarrow {}^2E$, l'autre transition située dans l'U.V. lointain étant cachée par l'absorption du naphtalène. On mentionne dans la littérature / 50 / que la majorité des complexes de titane (III) de symétrie pseudo-octahédrique présentent une bande d'absorption aux alentours de la région 620-740 nm. Les valeurs que nous avons trouvées en présence de différents agents réducteurs (K^+, Na^+Np^-, Li^+Np^-) et qui sont présentées dans le Tableau III semblent en assez bon accord avec celles de la littérature. L'atome de titane dans l'alcoxyde serait dans un champ trigonal très fort, dans un complexe de symétrie octahédrique distordu, dépendant de l'anion comme le montre l'influence du cation sur le maximum d'absorption. En solution pourrait exister un complexe anionique de type : $\left[Ti(OR)_4.2THF\right]^-Li^+$ ou $\left[Ti(OR)_4.2THF\right]^-Na^+$ dans lequel le cation serait lié au titane. Un complexe anionique de ce type rendrait compte des différentes colorations observées en solution alors qu'à l'état solide, on observe toujours un dépôt solide bleu. Bien que la nature exacte du composé solide

TABLEAU III

Complexe	Solvant	Réducteur	λ_{max} (nm)	ν_{max} (cm^{-1})	g	ΔH (gauss)	A_o
$\left[Ti(III)\ (OR)_4.2THF\right]^-Na^+$	THF	Na^+Np^-	780	12 820	1,9602	14 ± 0,5	
$\left[Ti(III)\ (OR)_4.2THF\right]^-Li^+$	THF	Li^+Np^-	665	15 037	1,9576	7 ± 0,5	
$\left[Ti(III)\ (OR)_4.2THF\right]^-Li^+$	Toluène	Li^+Np^-	600	16 660	1,9468	9 ± 0,5	17,05±0,5
$\left[Ti(III)\ (OR)_4.2THF\right]^-K^+$	THF	K	520	19 230	1,9438		

Complexes de titane(II)	Solvant	Réducteur	λ (nm)	ν (cm^{-1})
$Ti(II)\ (OR)_2.2THF$	THF	Np^-Li^+	420	23 800
$\left[Ti(II)\ (OR)_2\right]_2$	THF	Np^-Na^+	420	23 800
$\left[Ti(II)\ (OR)_2.THF\right]_2$			650	17 860

n'ait pu être établie, ces observations indiquent clairement la nature différente des espèces absorbant en solution.

Pour $Np^-/Ti = 2$ nous observons un palier à 560 nm et un épaulement très net vers 420 nm. Les données concernant les propriétés spectrales des complexes de titane (II) sont quasiment inexistantes. Le spectre électronique de $TiCl_2$ dans $AlCl_3$ fondu / 51 / présente deux bandes à 1.320 nm et 690 nm qui ont été interprétées en terme de transition attendues pour un ion d^2 dans un champ octahédrique. Le spectre observé ici est très différent et présenterait plutôt des analogies avec le spectre du complexe monomère $(\pi\text{-Cp})_2Ti$ dans le toluène / 52 / qui présente un palier vers 680 nm et un maximum à 470 nm et avec le spectre du complexe dimère $\left[(\pi.Cp)_2Ti\right]_2$ caractérisé par un maximum à 640 nm et un palier à 470 nm / 52 /, les différences en position des maxima d'absorption provenant du solvant.

Sur la figure 3 on observe que les deux bandes d'absorption à 560 nm et 420 nm demeurent tout au long de la réduction selon des proportions variables : pour trois équivalents réducteurs la bande d'absorption à 560 nm présente un maximum tandis que l'on observe un palier à 420 nm et inversement pour 2 et 4 équivalents réducteurs. Ceci signifie que le complexe de titane (II) demeurerait tout au long de la réduction et que l'existence de complexes de titane (I) ou de titane (0), préconisée dans certains travaux, ne se vérifierait pas dans le cas de la réduction des alcoxydes . Mais si de telles espèces se formaient, elles se dismuteraient très vite en solution, compte tenu de leur grande instabilité.

On déduit des observations spectrales qu'à partir de 2 équivalents réducteurs et jusqu'à la fin de la réduction, existeraient des équilibres monomères dimères entre les complexes de titane (II) :

$$\underset{(M)}{\left[Ti(II)\ (OR)_2\right]} \overset{2a}{\rightleftharpoons} \underset{(D)}{\left[Ti(II)\ (OR)_2\right]_2}$$

$$\underset{(D)}{\left[Ti(II)\ (OR)_2\right]_2} + 2L \overset{2b}{\rightleftharpoons} \underset{(D)}{\left[Ti(II)\ (OR)_2\ L\right]_2}$$

où L = THF

De tels équilibres / 53 / existent également dans le cas des complexes suivants :

$$2\ \underset{(M)}{\left[C_5(CH_3)_5\right]_2 Ti} \rightleftharpoons \underset{(D)}{\left[C_5(CH_3)_5\right]_2 Ti\text{-}Ti \left[C_5(CH_3)_5\right]_2}$$

Le composé dimère (D) est diamagnétique.

Le titane n'est pas réduit en-dessous du degré d'oxydation (II) et l'anion naphtalénure (Na^+ ou Li^+) reste en excès dans le milieu comme le montre le spectre d'absorption (figure 3) identique à la fin de la réduction à celui de l'anion naphtalénure.

3 - Etude par R.P.E.

- $Np^-/Ti = 1$

En présence d'un équivalent réducteur de Np^- (Na^+ ou Li^+) dans le THF, le spectre R.P.E. présente un signal unique, large ($\Delta H = 14 \pm 0,5$ gauss) ne présentant pas de structure hyperfine et de valeur de g = 1,9602 (figure 4.a). Ce signal est dû à l'électron non apparié du titane (III) ($3d^1$). La valeur de ΔH ne varie pas en fonction de la concentration en Ti(III) de la solution. Il n'y a donc pas d'élargissement créé par les interactions dipôle-dipôle. La valeur de 10 gauss a été trouvée à - 196°C pour le complexe $Ti(III)\ (acac)_3$ / 54/.

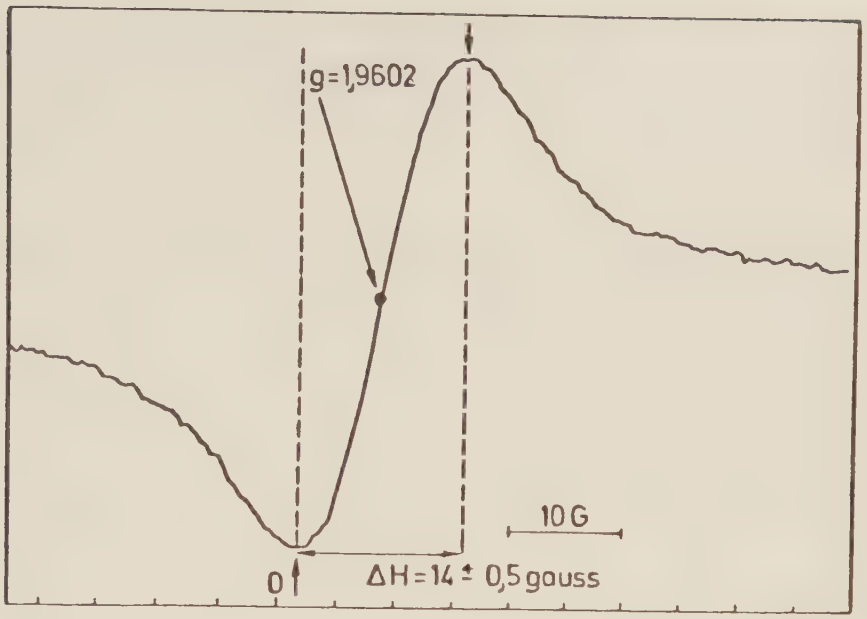


Figure 4.a - Spectre R.P.E. de Ti (IV) $(OC_3H_7)_4$ en présence de Na^+Np^- (Np^-/Ti(IV) = 1) dans le THF à 20°C.

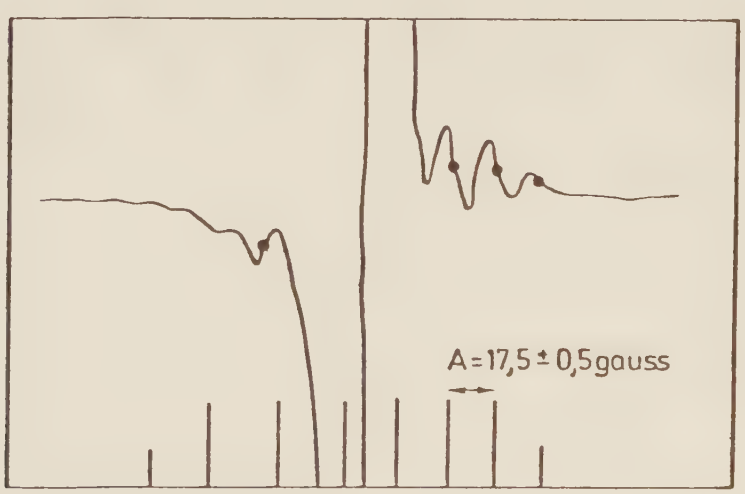


Figure 4.b - Spectre R.P.E. de Ti(IV) $(OC_3H_7)_4$ en présence de Li^+Np^- (Np^-/Ti(IV) = 1) dans le toluène à 20°C.

L'absence de raie à champ moitié vers 1 650 ± 50 gauss indique qu'il n'y a pas de composés dimères de titane (III) à ce stade de la réduction.

Dans le toluène le spectre présente une structure hyperfine (figure 4.b). Le spectre R.P.E. de l'ion Ti(III) est une superposition des spectres des 5 isotopes du titane. La raie centrale très intense provient des isotopes du ^{46}Ti, ^{48}Ti et ^{50}Ti, de spin nucléaire I = 0, tandis que ^{47}Ti (I = 5/2, abondance 7 %) donne 6 raies et ^{49}Ti (I = 7/2, abondance 5 %) donne 8 raies de même espacement. Le spectre hyperfin attendu se compose donc de 8 raies, celles situées aux deux extrémités étant d'intensité plus faible. Comme nous n'observons aucune structure hyperfine dans le THF, quel que soit la nature du réducteur (Na^+Np^-, Li^+Np^-, K), nous pensons qu'il s'agirait d'un effet de solvant : dans l'éther les molécules de THF liées au complexe sont en échange rapide avec les molécules de solvant.

Mais il s'agit ici du couplage du titane (III) lui-même, donc indépendant des ligands. Une explication possible est que la concentration des espèces titane (III) étant plus faible dans le toluène que dans le THF, la structure hyperfine a pu être observé en l'absence d'élargissements par effet dipôle-dipôle.

Dans le toluène la valeur de la constante de couplage A est de 17,5 ± 0,5 gauss. Cette valeur est tout à fait en accord avec celle trouvée par le complexe 1/1 formé entre Ti(III) et l'ion CH_3O^- qui est de 18,2 ± 0,2 gauss / 56 / et celles trouvées par SAMUEL et al. / 57 / pour $Ti(III)(C_8H_8)L$ (où L = η-C_5H_5 et η^5-C_9H_7) qui sont respectivement de 14,6 gauss et 15,5 gauss.

Dans la majorité des complexes octahédriques légèrement distordus, les spectres ne peuvent être observés qu'à -196°C / 58 / à cause des temps de relaxation trop courts.

L'observation à la température ambiante du signal R.P.E. du titane (III) confirme la structure fortement dissymétrique de ce complexe. En effet, le temps de relaxation spin-réseau T_1 est d'autant plus long que la différence d'énergie entre l'état fondamental et l'état excité est grande. Le temps T_1 varie beaucoup selon les complexes de titane (III) : tandis que le spectre R.P.E. de Ti(III)(acac)$_3$ peut être observé à 20°C / 54 /, celui de C_5Al Ti(III) n'est détectable qu'à la température de l'hélium liquide / 58 /. Les largeurs de raies que l'on a obtenues ici varient entre 14 et 8 gauss et sont comparables avec celles obtenues pour les complexes chélates de Ti(III) en solutions aqueuses / 59 /.

Nous avons rassemblé dans le tableau III l'ensemble des résultats obtenus en présence de Np^-Na^+ et Np^-Li^+. Il est intéressant de remarquer la corrélation entre les valeurs de g des différents complexes et les fréquences (exprimées en cm^{-1}) correspondant aux maxima d'absorption ::lorsque g augmente, le maximum d'absorption est déplacé vers les faibles énergies.

De manière générale la densité électronique est principalement localisée sur l'ion métallique, mais il peut y avoir un transfert électronique partiel sur les ligands qui a pour effet de diminuer la constante de couplage spin-orbite de l'ion et corrélativement la valeur de g qui s'écarte de la valeur de l'électron libre (g = 2,0023). La constante de couplage spin-orbite est estimée à 154 cm^{-1} pour l'ion Ti(III) libre, mais on a montré qu'elle pouvait diminuer de 20 à 30 % dans le cas des complexes chélates de titane (III) / 59 /. L'électron est plus fortement délocalisé sur les ligands et il s'ensuit donc une augmentation du caractère covalent de la liaison métal ligand : c'est ce que l'on observe pour le complexe de titane (III) en présence de Li^+Np^- et de K (Tableau III).

- $Np^-/Ti = 2$

Le spectre plus complexe, se compose de différents signaux dont les intensités varient en fonction de la dilution,

indiquant des équilibres monomères dimères. Les signaux à g = 1,948 , g = 1,968 et g = 1,979 diminuent d'intensité lorsqu'on dilue la solution et proviendraient donc de composés dimères qui n'existent pas à un équivalent réducteur (exemple : Ti(III) - Ti(II)). Au contraire, le signal de g = 1,9602 augmente d'intensité lorsqu'on dilue la solution et est dû à une espèce monomère de Ti(III), la même que celle observée à un équivalent réducteur. A ce stade de la réduction coexiste un mélange de complexes de titane (III) (sous forme monomère et dimère) et de complexes de titane (II) d'après les spectres d'absorption. Les résultats qualitatifs ici ne permettent pas de calculer la proportion de ces différents composés.

- $Np^-/Ti = 3$

A partir de $Np^-/Ti = 3$ on observe deux types de signaux :

- l'un provenant d'un pic central situé à g = 1,9576 devenu extrêmement faible. Il n'y a plus de titane (III) et la solution contiendrait essentiellement des ions titane (II) diamagnétiques.

- un autre signal extrêmement faible à g = 2,007 et que l'on attribue à l'anion naphtalénure de sodium. La valeur de g = 2,007 correspond à celle de l'électron libre en solution. Sa présence, même en très faible quantité est en accord avec le résultats précédent, c'est-à-dire que la réduction de l'alcoxyde de titane (IV) ne va pas en dessous du degré d'oxydation (II).

- A partir de $Np^-/Ti = 4$ et jusqu'à la fin de la réduction, n'apparaissent plus de signaux provenant du titane, mais seulement un signal important dû au naphtalénure en excès (g = 2,007). La valeur de g étant très proche de celle de l'électron libre (g = 2,003) indiquerait qu'il s'agit de la forme libre de l'anion naphtalénure. Les valeurs des constantes de couplage

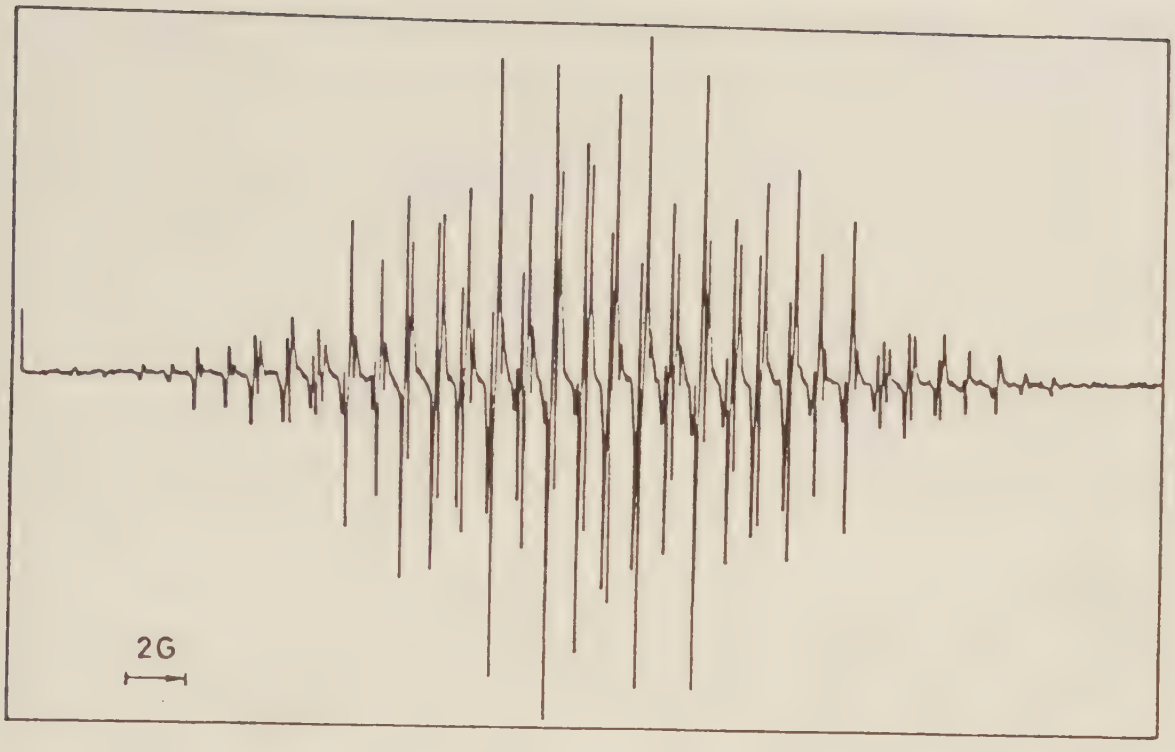


Figure 5 - Spectre R.P.E. de $Np^{-}Na^{+}$ dans le THF à 20°C.
g = 2,007.

des protons en α (a_{α} = 4,90 gauss) et en β (a_{β} = 1,85 gauss) sont en accord avec celles connues de la littérature. La constante de couplage avec le sodium (I = 3/2) qui est de 1 gauss indique une très faible interaction.

4 - Etude par R.M.N. (^1H) à - 40°C dans le toluène deutéré

Les spectres R.M.N. (^1H) des solutions d'isopropanolate de titane (V) à différents états de réduction et en présence du THF ligand ont été enregistrés dans le toluène à - 40°C. Les attributions des signaux sont données sur la figure 6. Du premier au dernier stade de la réduction coexistent en solution

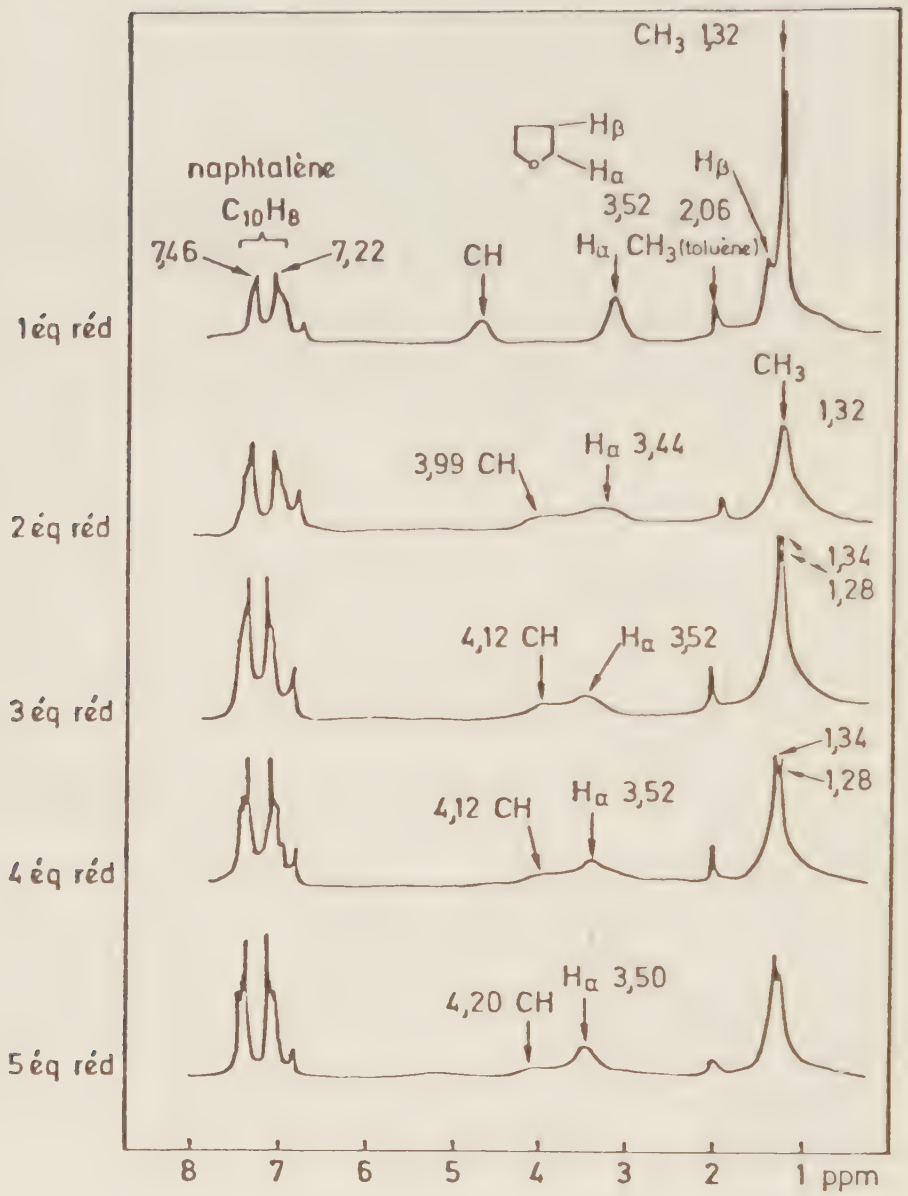


Figure 6 - Spectres R.M.N. (^{1}H) de Ti(IV) $(OC_3H_7)_4$ en fonction du rapport Np^-/Ti dans le toluène d_g à - 40°C.

un mélange de composés de Ti(IV), Ti(III) et Ti(II) en proportions variables. Les protons des CH_3 et des CH liés aux différentes valences du titane ainsi que les protons du THF étant en échange rapide à l'échelle de temps de la R.M.N., les déplacements chimiques observés correspondent à des valeurs moyennes pondérées des populations d de chacune des espèces à partir desquelles il est difficile de se baser pour calculer la proportion des composés de Ti(IV), Ti(III) et Ti(II). Par contre, les élargissements qui sont dus de manière prépondérante au Ti(III) paramagnétique permettent de nous renseigner plus directement sur les complexes de ce type.

L'effet du paramagnétisme du Ti(III) sur le déplacement chimique des raies ainsi que sur l'élargissement des spectres est très net, dès l'addition d'un équivalent réducteur (figure 6). En particulier le massif des CH_3 est très élargi à la base et la structure de quadruplet du CH n'apparaît plus. On confirme à ce stade qu'il n'y a pas eu éjection d'un groupement alcoxo pour former Li^+OR^- ou Na^+OR^- dont le spectre R.M.N. (^1H) apparaîtrait fin au-dessus du massif de CH_3. Le signal à 3,50 ppm provient des hydrogène en α du THF tandis que le signal des hydrogènes en β est caché sous le massif de CH_3, ce qui confirme la présence du THF comme ligand sur ces complexes organométalliques du titane.

Pour $Np^-/Ti = 2$ le signal du CH_3 est très élargi ainsi que celui du CH qui est déplacé (Δ = 0,60 ppm). A partir de 3 et jusqu'à 5 équivalents réducteurs, le signal du THF est moins large, la raie de résonance du CH commence à réapparaître tandis que le massif des CH_3 s'affine et que l'on semble observer deux types de signaux qui seraient dus à Ti(II) $(OR)_2$ et 2Li $(OR)_2$ ou 2Na $(OR)_2$. On verra plus loin (cf. Chapitre IV) la confirmation de la présence de ces deux types d'alcoxydes : l'un lié au titane et l'autre au cation. Les modifications sont clairement montrées sur la figure 7.a qui représente les largeurs de raies Δv (en Hz) à mi-hauteur des signaux du CH_3 et

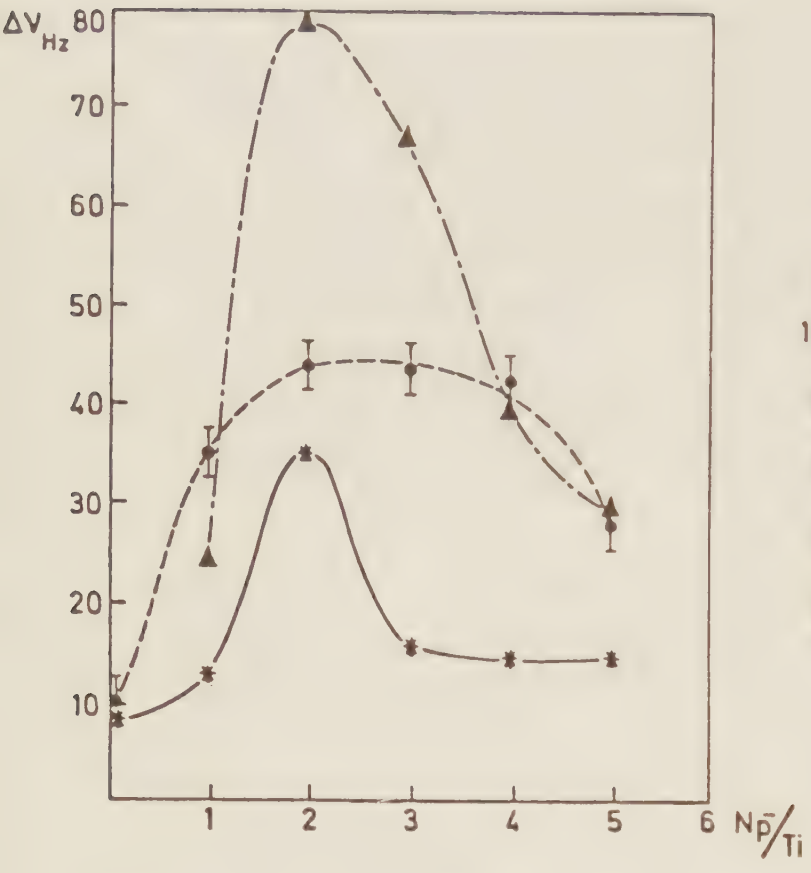


Figure 7.a - Largeurs de raies ($\Delta\nu$) à mi-hauteur = f (Np^-/Ti)

* CH_3 ; • CH ; ▲ H_α du THF.

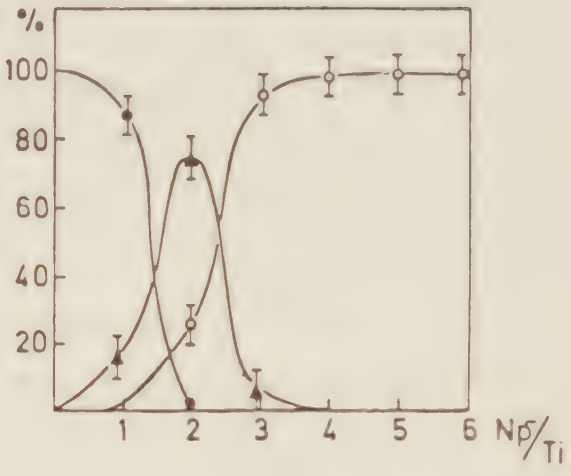


Figure 7.b

•Ti (IV) ▲Ti(III) oTi(II)

f(Np^-/Ti)

des protons en α du THF en fonction du rapport Np^-/Ti. A 3 et surtout 4 équivalents réducteurs, les spectres R.P.E. ont indiqué que le réducteur est présent en excès dans le milieu ; on observe néanmoins (figure 7.a) un affinement des raies correspondant à ces valeurs. Ces observations montrent que l'anion naphtalénure n'est pas sur le complexe de titane car les signaux de résonance seraient élargis, ce qui est en accord avec la valeur de g = 2,002 trouvée en R.P.E. pour l'anion Np^- qui correspond au signal de l'électron libre. On en déduit donc que l'élargissement des raies des signaux du CH_3, CH et des protons du THF est directement proportionnelle à la concentration en espèces Ti(III). La figure 7.a montre que la concentra-

tion en Ti(III) est maximale pour $Np^-/Ti = 2$ et qu'elle décroît ensuite rapidement. A partir des largeurs de raies, on a pu obtenir certains renseignements :

Soient 1 la largeur de raie à mi-hauteur observée pour les différentes valeurs de Np^-/Ti et 1_2, 1_3 et 1_4 les largeurs de raies à mi-hauteur correspondantes au Ti(II), Ti(III) et Ti(IV), de proportions X_2, X_3 et X_4.

On peut écrire :

. $Np^-/Ti = 0$ $\quad 1_o = 1_4$

. $Np^-/Ti = 1$ $\quad 1_{obs} = X_4 1_4 + X_3 1_3 + X_2 1_2$ (1)

avec $X_o = X_4 + X_3 + X_2$

. $Np^-/Ti = 2$ $\quad 1'_{obs} = X'_4 1_4 + X'_3 1_3 + X'_2 1_2$ (2)

avec $X_o = X'_4 + X'_3 + X'_2$

. $Np^-/Ti = 5$ $\quad 1''_{obs} = 1_2$

Pour $Np^-/Ti = 1$ on a un mélange de Ti(IV) et de Ti(III) et pour $Np^-/Ti = 2$ un mélange de Ti(III) et de Ti(II). On déduit des équations (1) et (2) :

$$X_3 = \frac{1_{obs} - X_o 1_4}{1_3 - 1_4} \quad \text{et} \quad X'_3 = \frac{1_{obs} - X_o 1_2}{1_3 - 1_2}$$

La largeur de raie 1_3 étant inconnue, on ne peut pas calculer avec exactitude la proportion de Ti(III) pour 1 et 2 équivalents réducteurs.

On a procédé, par approximations successives, estimant qu'à $Np^-/Ti = 2$ la concentration en Ti(III) qui est maximale, est comprise entre 60 et 90 %. L'équation (2) permet de calculer pour chaque valeur supposée de X_3 la valeur l_3 correspondante, et d'en déduire ensuite X_3 par l'équation (1). En portant les largeurs de raies à mi-hauteur l_3 en fonction du rapport Np^-/Ti pour les signaux des CH_3 et des protons en α du THF, on obtient des droites de pentes variables. Celles pour lesquelles on obtient le "meilleur alignement" des points, correspondent aux valeurs suivantes :

$$X_3 = (13 \pm 4)\ \%$$
$$X'_3 = (75 \pm 5)\ \%$$

Compte tenu des erreurs sur les largeurs de raies, ces valeurs sont très approximatives. Néanmoins, on remarque que la proportion de Ti(III) est très faible pour 1 équivalent réducteur. L'évolution de la proportion de Ti(IV), Ti(III) et Ti(II) en fonction de Np^-/Ti est représentée sur la figure 7.b.

En résumé de cette étude sur les complexes organométalliques du titane(IV), on a rassemblé dans le Tableau IV l'ensemble des renseignements obtenus sur les complexes de titane intermédiaires et leurs proportions respectives durant les différents stades de la réduction.

B.3 - Complexation de N_2H_4 avec $Ti(IV)(OC_3H_7)_4$ dans ses différents états de réduction

On a mentionné au début de ce chapitre que la charge négative plus importante portée par l'oxygène attaché au métal entraînait que les alcoxydes se polymérisaient plutôt que de former des complexes avec d'autres molécules donneurs. Les bases azotées elles-mêmes ne forment que rarement des complexes avec les alcoolates de métaux : c'est le cas de l'isopropoxyde de zirconium qui ne se coordonne pas avec la triéthylamine ni

TABLEAU IV

Np^-/Ti	Complexes	Proportions		Réactions Solvant : THF
0	$Ti(IV)(OR)_4$	100 % monomère		
1	$Ti(III)(OR)_4.Li.2THF$ $Ti(IV)(OR)_4$	∿ 15 % monomère ∿ 85 % monomère		$Ti(OR)_4 + Np^-Li \xrightarrow{THF} Ti(III)(OR)_4Li.2THF + Np$ (réaction 1)
2	$Ti(III)(OR)_4.Li.2THF$	∿(75±5) % monomère		$Ti(III)(OR)_4Li.2THF + NpLi \xrightarrow{THF} Ti(II)(OR)_2.2THF + 2LiOR + Np$ (réaction 2) - Equilibres monomère-dimère : $2\left[Ti(II)(OR)_2\right] \overset{2a}{\rightleftharpoons} \left[Ti(II)(OR)_2\right]_2$ - Equilibres dimères : $\left[Ti(II)(OR)_2\right]_2 + 2THF \overset{2b}{\rightleftharpoons} \left[Ti(II)(OR)_2THF\right]_2$
	$Ti(II)(OR)_2.2THF$	Monomère	∿(25±5)% Titane(II)	
	$\left[Ti(II)(OR)_2\right]_2$	Dimère		
	$\left[Ti(II)(OR)_2.THF\right]_2$	Dimère		
3	Titane (II) Equilibres 2a et 2b	∿ 95 %		
4 →6	Titane (II) Equilibres 2a et 2b + Np^-Li^+ libre en excès.	∿ 95 %		

avec la diméthylamine. De même, les alcoxydes d'aluminium ne forment pas de complexes stables avec NH_3, la pyridine et d'autres amines. Cependant, BAINS et al. / 60 / ont montré que l'hydrazine pouvait se complexer avec certains alcoxydes de métaux et même participer à d'autres réactions en solution en formant des composés de type $M(OR)_{4-n}N_2H_{4-n}$ / 61 /. L'existence de tels composés nous a semblé particulièrement intéressante car l'étude des propriétés de complexation et de réactivité de N_2H_4 avec l'isopropoxyde de titane entreprise en vue de mettre en évidence des espèces intermédiaires dans le système de VAN TAMELEN s'appuie désormais sur des exemples tangibles.

Dans le but d'obtenir des renseignements à la fois sur la structure des complexes hydrazinés et sur leurs propriétés d'oxydo-réduction, les produits stables formés ont été analysés en faisant varier les conditions d'hydrolyse dont on a montré l'importance dans la première partie de ce travail sur N_2H_4 libre. La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus lors de la protonation des complexes diazotés eux-mêmes sera établie dans le chapitre suivant.

1 - Description des expériences

Le mode opératoire décrit ici est commun à la synthèse des différents complexes d'hydrazine que nous avons étudiés. La réduction du titane (IV) par Li^+Np^- a été décrite précédemment.

A chaque addition de réducteur, on prélève quelques cm^3 de solution que l'on conserve à - 196°C dans un tube scellé. La solution réductrice choisie pour l'expérience est ensuite progressivement réchauffée et le tube cassé sous vide. Puis la solution est introduite dans un des compartiments gradués de la cellule (comportant à chacune de ses extrêmités une cellule spectrophotométrique et une cellule R.P.E. (cf. Chapitre II, § C.5).

La solution d'hydrazine est préparée au dernier moment sous atmosphère d'argon et dosée par la méthode de PESEZ et PETIT / 16 /. Elle est dégazée puis introduite dans le deuxième compartiment gradué de la cellule. Les deux solutions de concentrations connues sont mélangées et nous suivons l'évolution des réactions, d'une part en effectuant des prélèvements de gaz qui sont analysés et dosés par chromatographie en phase gazeuse et, d'autre part en enregistrant les spectres d'absorption et de R.P.E.

A une des extrémités de la cellule, une sortie rodée permet d'y brancher un tube pour faire un prélèvement pour une étude de R.M.N. (^1H).

Certaines expériences étant parfaitement mises au point ont pu être réalisées directement dans le THF d_8. Dans les autres cas on devait, au moyen d'un appareil de changement de solvant, évaporer très lentement le THF et distiller du THF deutéré. L'inconvénient de cette méthode est qu'une fraction de l'hydrazine peut être entraînée dans la distillation. Pour la protonation une quantité connue de gaz HCl est condensée sur la solution refroidie à - 60°C. Après réchauffement et homogénéisation, nous suivons l'évolution de la réaction par les techniques précédemment décrites. Les solutions d'alcoxydes de titane dans différents états de réduction auxquels on a ajouté N_2H_4 se comportent de la façon suivante :

a - $\underline{Ti(IV)\ (OC_3H_7)_4}$

L'absence de gaz ainsi que de signaux visibles en R.P.E. dus au titane (III) indiquent que N_2H_4 forme un complexe stable avec $Ti(IV)(OC_3H_7)_4$ dans le rapport 1/1 conformément aux observations de BAINS et al. / 60 /. L'hydrolyse du complexe par une solution HCl 1N permet de retrouver la totalité de l'hydrazine (98 %), soulignant la parfaite stabilité du complexe et son taux de décomposition beaucoup plus faible que celui de N_2H_4

libre (0,32 °/₀₀ par heure). En milieu neutre nous ne retrouvons que 86 % de celle-ci et seulement 63 % en milieu basique.

b - $Ti(IV)(OC_3H_7)_4$ + 1 équivalent réducteur Np^-Li^+

L'addition d'une solution préalablement dosée et dégazée de N_2H_4 dans le THF ($\sim 10^{-2}$ M) à une solution d'isopropoxyde de titane (IV) réduit de même concentration, montre une évolution dans le temps des couleurs : la solution initialement grise verdâtre vire au bleu foncé avec apparition d'une couleur prune transitoire. Après une heure de réaction la couleur bleue foncée a totalement disparu pour laisser la place à une couleur prune intense qui demeure stable. La solution est détruite irréversiblement par les moindres traces d'O_2. Les résultats de l'hydrolyse indiquent pour la première fois que les rendements sont identiques quelle que soit la nature de l'agent protonant : acide, neutre ou basique.

c - $Ti(IV)(OC_3H_7)_4$ + 2 équivalents réducteurs Np^-Li^+

L'addition en quantité équimolaire d'une solution préalablement dosée et dégazée de N_2H_4 ($\sim 10^{-2}$ M) dans le THF d_8 à une solution d'alcoxyde de titane réduit comprenant $\sim$ 30 % de titane (II) sous forme de $Ti(OR)_2$ et $\sim$ 70 % de titane (III) sous la forme du complexe $Ti(III)(OR)_4.Li.2THF$ provoque une séquence de réactions lentes caractérisées par différentes couleurs : la solution vire initialement au brun clair tandis que sa solubilité augmente. Après 2 heures de réaction la solution est de couleur violette. La solution devient de plus en plus violette noire et un très léger dépôt solide apparaît même.

d - $Ti(IV)(OC_3H_7)_4$ + 3 équivalents réducteurs Np^-Li^+

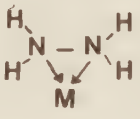
L'addition d'un très léger excès de N_2H_4 dans le THF d_8 à une solution d'isopropoxyde de titane (IV) réduit ne provoque pas de changement de coloration notable malgré l'existence de réactions (cf. plus loin).

2 - Résultats et interprétations

a - $Ti(IV)(OC_3H_7)_4$

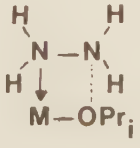
L'absence de gaz ainsi que de signaux visibles en R.P.E. dus au Ti(III) indiquent que N_2H_4 forme un complexe stable avec $Ti(IV)(OC_3H_7)_4$ dans le rapport 1/1 conformément aux observations de BAINS et al. / 60 /.

La formation d'un tel complexe s'expliquerait par l'existance d'un transfert de charge du ligand N_2H_4 vers le métal plus fortement électropositif à cause de la charge négative de l'oxygène de l'alcoxyde . Le spectre R.M.N. (^1H) (figure 8.b) enregistré dans le THF d_8 à température ambiante montre la présence d'un signal de résonance unique à 3,38 ppm indiquant que les 4 protons sont équivalents en l'absence de phénomènes d'échange et que le complexe possède une structure symétrique. Par conséquent, on peut attribuer à ce complexe hydraziné de titane (IV) une structure bidentate de type "chélate" (I) avec un arrangement cyclique un peu inhabituel incluant le métal et les deux azotes :



(I)

On peut donc exclure la structure (II) qui avait été proposée par BAINS et al. / 60 / :



(II)

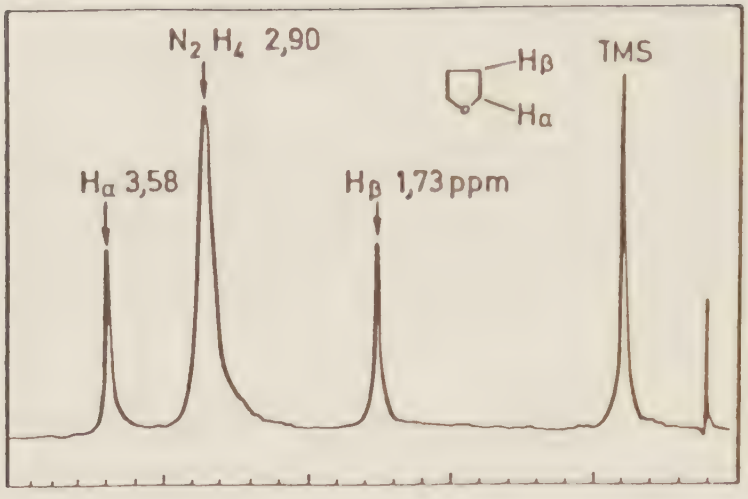


Figure 8.a - Spectre R.M.N. (^1H) de N_2H_4 dans le THF d_8. Température : 20°C.

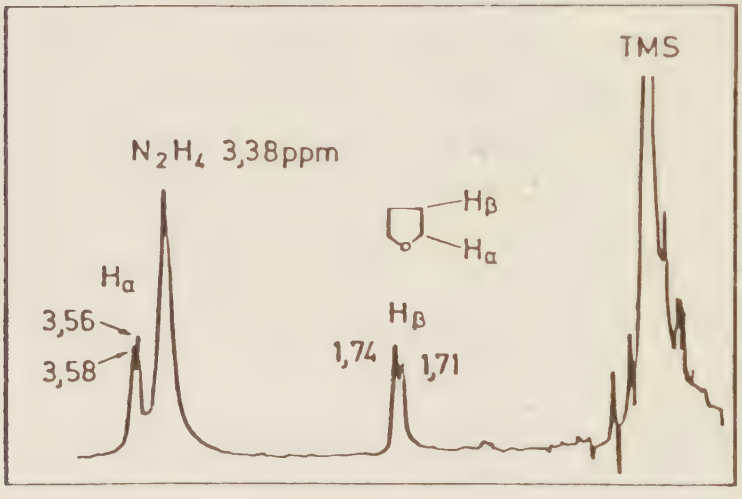


Figure 8.b - Spectre R.M.N. (^1H) de N_2H_4 coordonnée avec Ti(IV)$(OC_3H_7)_4$ deutéré dans le THF d_8.

La structure "chelate" (I) permet d'expliquer la stabilité particulière de ce complexe et sa relative solubilité. On connaît très peu de complexes de ce type, à l'exception des complexes chelates d'aluminium tels que : $Me_3Al.(NMe_2)_2$ dans lequel Al est pentacoordonné.

Le spectre d'absorption enregistré avec la partie soluble du complexe ne semble pas indiquer de différences notables avec les transitions électroniques de $Ti(OR)_4$, excepté un épaulement vers 270 nm ($\Delta\nu$ = 37.040 cm^{-1}). Le titane ne devrait plus être dans un environnement tétraédrique mais serait hexacoordonné.

Le Tableau V indique que la complexation de N_2H_4 avec le titane (IV) diamagnétique entraîne un déplacement chimique des protons de N_2H_4 libre (figure 8.a), vers les champs faibles d'une valeur de Δ = 0,48 ppm. Nous pensons que lors de la formation du complexe $\left[N_2H_4.Ti(OR)_4\right]$ le transfert électronique partiel de l'azote vers le titane a pour effet de diminuer l'effet d'écran des protons de l'hydrazine et de déplacer le signal vers les bas champs. Dans le Tableau V sont indiquées les valeurs de déplacements chimiques trouvées dans la littérature. Elles méritent quelques commentaires étant donné qu'il s'agit ici de métaux dans un état d'oxydation très bas, avec des ligands différents et que le solvant peut également jouer un rôle notamment par la formation de liaison hydrogène (exemple : nitrobenzène). C'est pourquoi il y a lieu de considérer avec réserve ces comparaisons. Néanmoins on remarque que :

1) Les déplacements chimiques de N_2H_4 coordonnée se situent tous entre 3,10 et 6,60 ppm, à l'exception d'un composé. Il semble que dans le cas des complexes binucléaires de Cr et W, le signal de résonance est déplacé sur les bas champs à cause de l'effet d'écran moins important que dans les complexes mononucléaires.

TABLEAU V

Complexe	(NH) en ppm par rapport au TMS		Références
$[(C_5H_5)\ Mn(CO)_2.N_2H_4]$	2,00	c	/ 64 /
$(OC)_5.Cr(o)N_2H_4$	4,85 3,40	a b	/ 63 /
$[(OC)_5.Cr(c)]_2.N_2H_4$	6,00	c	/ 23 / 1 seul signal de résonance : structure symétrique au pont
$(OC)_5.W(o)N_2H_4$	4,80 3,70	a b	/ 23 /
$[(OC)_5.W(o)]_2.N_2H_4$	6,60	c	/ 23 /
N_2H_4	3,48	d	/ 65 /
$[C_5H_5\ W(CO)_3N_2H_4]\ B(C_6H_5)_4$	3,48 3,28	d e	/ 65 /
$[(C_5H_5)\ Mo(CO)_3N_2H_3]\ B(C_6H_5)_4$	3,28 3,23	c e	/ 65 /
$[(C_5H_5)\ Fe(CO)_2N_2H_4]\ B(C_6H_5)_4$	3,35 3,12	d e	/ 65 /
N_2H_4	2,90	c	nos valeurs
$N_2H_4\ Ti(IV)(OR)_4$	3,38	c	nos valeurs

a : acétone d_6
b : nitrométhane d_3
c : THF d_8
d : nitrobenzène
e : chlorure de méthylène

2) Les auteurs FISCHER et coll. / 62 / ont observé que l'effet de la complexation sur le déplacement des protons de N_2H_4 par rapport à N_2H_4 libre est aussi relativement faible (Δ = 0,13 ppm dans le nitrobenzène) (cf. Tableau V).

3) Il n'est pas possible de prévoir le sens du déplacement car plusieurs effets peuvent influencer la position du signal : rôle du solvant, des rayons atomiques du métal et effet des ligands.

Les résultats de l'hydrolyse qui sont identiques à ceux obtenus avec N_2H_4 libre, montrent le rôle important joué par l'agent protonant.

b - $Ti(IV)(OC_3H_7)_4$ + 1 équivalent réducteur Np^-Li^+

L'absence de gaz (H_2, N_2) ainsi que le fait que la totalité de N_2H_4 engagée dans la réaction est retrouvée après dosage par HCl 1N montrent que l'hydrazine est parfaitement stable en présence de titane (III) et qu'un complexe soluble dans le THF et de stoechiométrie 1/1 (cf. § 1.b) s'est formé entre N_2H_4 et $Ti(III)(OR)_4Li.2THF$.

La figure 9 présente le spectre d'absorption enregistré à partir d'une solution diluée. Il se compose de deux maxima d'absorption à λ_{max} = 525 nm et λ_{max} = 345 nm et diffère notablement du spectre d'absorption du complexe de titane (III) en l'absence de N_2H_4. Ces deux maxima seraient caractéristiques de la complexation.

Les spectres R.P.E. (figure 10) indiquent que le signal intense attribué au titane (III), de valeur de g = 1,9573 a presque totalement disparu en présence de N_2H_4 pour laisser la place à 2 signaux extrêmement faibles dont l'un est situé à une valeur de g plus faible (g = 1,949) et l'autre à g = 1,984. Il est intéressant d'observer qu'après l'addition de HCl le

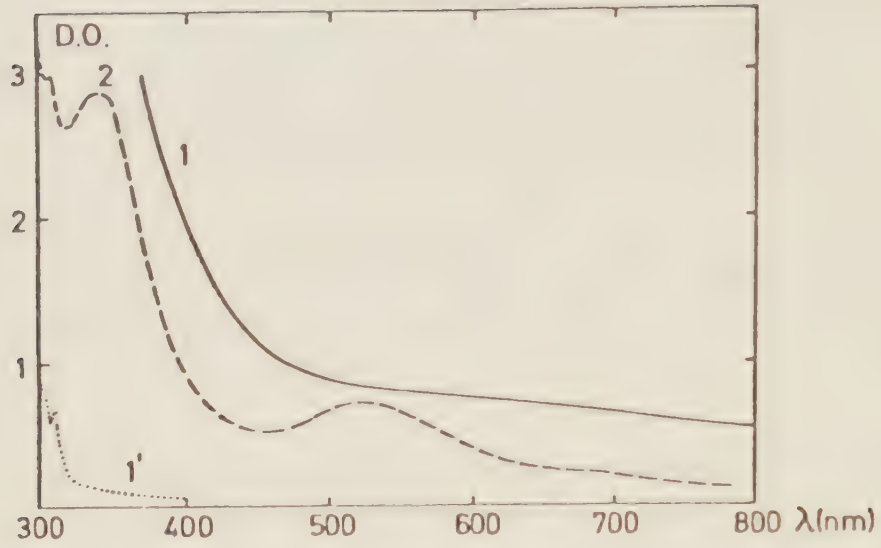
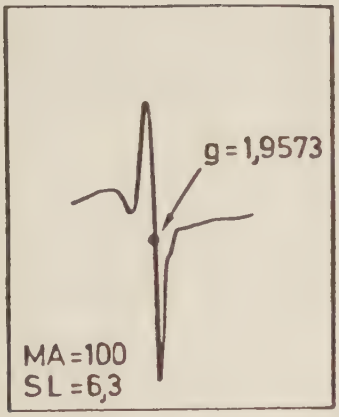
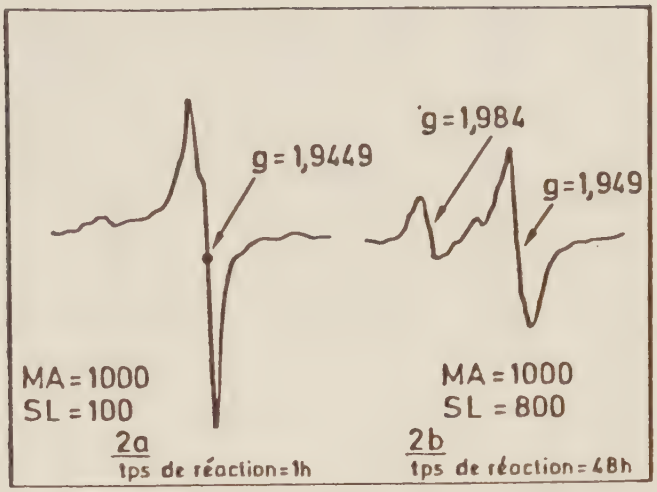


Figure 9 - Spectres d'absorption dans le THF d_8 à 20°C.
1 et 1' : $Ti(IV)(OR)_4$ deutéré + 1 équivalent Li^+Np^- (dilution).
2 : même solution en présence de N_2H_4 (dilution).

signal du titane (III) réapparaît à nouveau assez intense à g = 1,9615 accompagné d'un signal beaucoup plus faible à g = 1,9807. Toutes ces réactions sont relativement lentes. On interprète ces résultats en supposant que la structure distordue du complexe de Ti(III) qui peut être observée à température ambiante, est modifiée en présence de N_2H_4 et ne serait plus observable à cette température. A la protonation ce complexe serait détruit et on observerait à nouveau le signal du titane (III).

Le spectre R.M.N. (^1H) (figure 11) indique l'absence de N_2H_4 libre (Δ = 2,90 ppm) et la présence de deux signaux de résonance à 0,56 ppm et 3,27 ppm dans le rapport d'intensité 1/3,5. Nous attribuons le signal à 3,27 ppm aux protons de N_2H_4 complexée avec $Ti(IV)(OR)_4$ en proportion majoritaire ici et qui est très légèrement déplacé (Δ = 0,11 ppm) vers les hauts champs en présence de titane (III) paramagnétique. On serait tenté





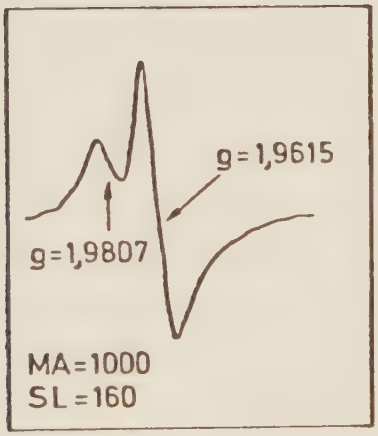


Figure 10 - Spectres R.P.E.
Solvant : THF d_8 ; 20°C.

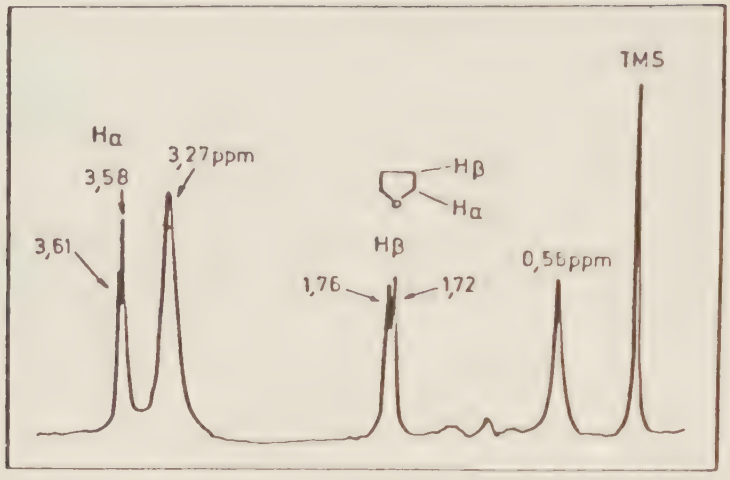


Figure 11 - Spectre R.M.N. (^1H) de N_2H_4 en présence de $Ti(IV)(OR)_4$ deutéré + 1 équivalent réducteur Np^-Li^+ dans le THF d_8 à 20°C.

d'attribuer au complexe hydraziné de titane (III) le signal à 0,56 ppm, mais cela semble peu probable car le signal des protons liés à l'azote au voisinage du titane (III) paramagnétique serait trop élargi pour être visible.

Les signaux des protons en α du THF libre se trouvent à 1,75 $\pm$ 0,03 ppm tandis que les protons en β se trouvent 3,58 $\pm$ 0,02 ppm. La forme des signaux observés est due aux phénomènes d'échanges entre les molécules de THF libres contenues dans le THF deutéré et les molécules de THF coordonnées à l'alcoolate de titane (III).

Après protonation les signaux du THF demeurent tandis que les deux signaux provenant de l'hydrazine ont totalement disparu et l'on n'observe plus aucun autre signal. Les résultats de l'hydrolyse confirment que la coordination stabilise N_2H_4 et indiquent que dans ce complexe l'hydrazine est sous une forme différente de celle dans laquelle elle se trouve en présence du complexe de $Ti(IV)(OR)_4$.

c - $Ti(IV)(OC_3H_7)_4$ + 2 équivalents réducteurs Np^-Li^+

Nous rappelons qu'à cette étape de la réduction, coexistent dans la solution un mélange de composés de titane (III) présent en quantité majoritaire (75 ± 5 %) et de composés monomère et dimère de titane (II) (25 ± 5 %).

Il se forme des gaz en quantité importante au moment de l'addition de l'hydrazine. Le titane (III) étant stable en présence de N_2H_4, il s'agit donc d'une réaction directe entre N_2H_4 et Ti(II). La quantité de gaz formé, uniquement de l'hydrogène, correspond à ∿ 30 % de l'hydrazine attaquée par le titane (II) (réaction 1) présente en quantité à peu près égale :

$$Ti(II) + N_2H_4 \rightarrow H_2 + \text{espèces X} \qquad (1)$$

La réaction (2) :

$$Ti(II) + N_2H_4 \rightarrow \frac{1}{2} H_2 + \text{espèces Y} \qquad (2)$$

peut être exclue car elle impliquerait que ∿ 75 % du titane soit sous forme de titane (II).

La protonation de cette solution par un excès de gaz HCl redonne (65 ± 2) % de l'hydrazine initiale quelque soit l'agent protonant (HCl, H_2O, H_2O + KOH 5.10^{-2} M). Ce pourcentage correspond à peu près à la quantité de titane (III) qui forme un complexe stable avec N_2H_4. Le spectre d'absorption (figure 12.a) qui présente un maximum à 525 nm et un épaulement à 340 nm corrobore ce résultat. Par ailleurs, il ne se forme ni N_2 ni H_2 à l'étape d'hydrolyse et l'hydrazine manquante se retrouve entièrement sous forme de NH_3. Nous avons essayé d'identifier l'espèce X (réaction 1) formée lors de la réaction du titane (II) sur N_2H_4 et qui est ensuite transformée en NH_3 à l'étape de protonation.

Nous suggérons le mécanisme suivant :

Ti(II) monomère transfère deux électrons à N_2H_4 :

$$Ti(II) + N_2H_4 \rightarrow H_2 + Ti\,NNH_2 \qquad (3)$$

espèce de type hydrazido (2-) où l'azote est au degré d'oxydation -2. En effet, CHATT et coll. / 66 / ont montré que les complexes hydrazido (2-) mononucléaires de Mo et de W représentent un stade intermédiaire très important dans la réduction du diazote en NH_3. Le Tableau VI indique que dans ces composés les valeurs des déplacements chimiques en RMN (^1H) se situent tous entre 2,90 ppm et 3,70 ppm, lorsque ceux-ci peuvent être observés. En effet, dans un certain nombre de cas les signaux se trouvent obscurcis par d'autres raies de résonance et c'est la raison pour laquelle nous avons dû utiliser des réactifs complètement deutérés (naphtalène , isopropoxyde de titane (IV) synthétisé). Nous pensons que la valeur de 1,30 ppm que nous observons, correspond à une position moyenne due à l'échange des protons entre les deux complexes de titane (III) et de titane (II) qui sont en équilibre. La très faible intensité du signal est probablement due à une concentration à l'équilibre faible alliée à une solubilité limitée du complexe.

Après addition du gaz HCl et plusieurs heures de réaction le spectre d'absorption est totalement modifié (figure 12.a) : il apparaît dans l'U.V. une bande à 380 nm. Cette absorption est à comparer à celle obtenue à partir d'une solution d'hydrazine dans le THF d_8 en présence de Np^-Li^+ et protonée par un léger excès de gaz HCl (λ_{max} = 365 nm). On serait tenté d'attribuer cette absorption à l'excès de gaz HCl qui formerait un composé d'addition avec le solvant : THF . HCl.

Après 20 heures de réaction, le spectre R.M.N. (^1H) (figure 12.b) est totalement modifié. Il présente trois raies de résonance à 1,30 ppm, 1,42 ppm et 4,01 ppm dont l'origine

TABLEAU VI

Complexe	(NH_2) ppm/TMS [a]	Référence
trans $\left[WBr(NNH_2)(dpe)_2\right] BPh_4$	3,26 c	/ 67 /
trans $\left[WCl(NNH_2)(dpe)_2\right] BPh_4$	3,02 c	/ 67 /
trans $\left[WCl(NNH_2)(dpe)_2\right] ClO_4$	2,90 b	/ 67 /
trans $\left[WCl(NNH_2)(dpe)_2\right] PF_6$	3,40 d	/ 67 /

a : solvant C^2HCl_3
b : spectre enregistré avec accumulation à cause de la faible solubilité
c : singulet large
d : singulet.

n'est pas claire. L'un de ces signaux pourrait provenir du composé d'addition formé entre HCl et le solvant.

La formation de NH_3 à la protonation peut s'interpréter par la rupture de la liaison N-N dans le complexe hydrazido (2)- :

$$TiNNH_2 \xrightarrow[\text{excès}]{HCl} TiN + NH_3 \qquad (4)$$

$$2TiN \xrightarrow[\text{Ti(II) dimère}]{\text{excès HCl}} Ti(III) + NH_3 \qquad (5)$$

Ce mécanisme en deux étapes pourrait rendre compte de la production de NH_3 après hydrolyse avec des rendements identiques quelque soit l'agent protonant. Un tel mécanisme a été postulé dans la réduction de NH_2NO_2 par V(II) et Cr(II) / 67 /.

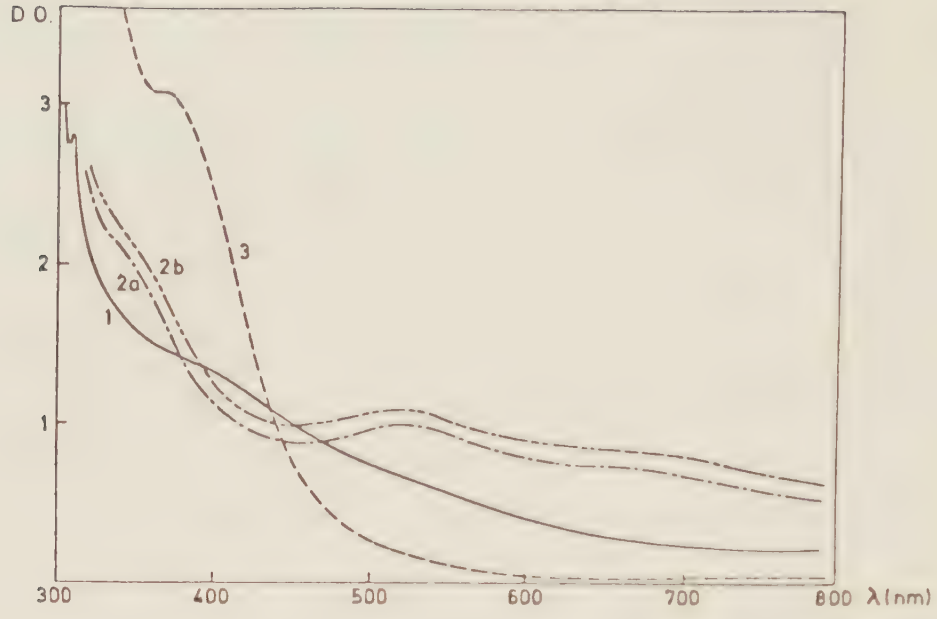


Figure 12.a - Spectres d'absorption dans le THF d_8 à 20°C.
1 : $Ti(IV)(OC_3H_7)_4$ + 2 équivalents réducteurs Np^-Li^+.
2 : Même solution en présence de N_2H_4
a : temps de réaction : 2 h
b : temps de réaction : 48 h
3 : Même solution après protonation par HCl.

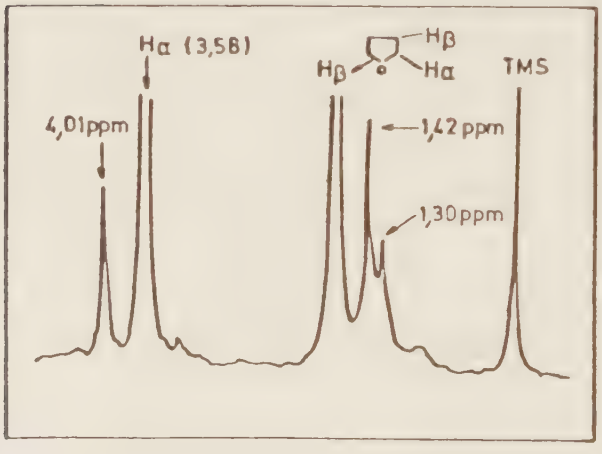


Figure 12.b - Spectre R.M.N. (^1H) de $Ti(IV)(OC_3H_7)_4$ deutéré + 2 équivalents réducteurs Np^-Li^+ après protonation par HCl.
Solvant : THF d_8 ; 20°C.

d - $Ti(IV)(OC_3H_7)_4$ + 3 équivalents réducteurs Np^-Li^+

Nous rappelons qu'à cette étape de la réduction la solution contient essentiellement du titane (II) (∿ 95 %) sous forme de composés monomère et dimère en équilibre.

Nous obtenons la formation d'un volume très important d'hydrogène dont la quantité totale correspond à (90 ± 3) % de N_2H_4 qui est attaquée par les espèces titane de degré d'oxydation (II). Ceci confirme qu'à ce stade de la réduction (Np^-/ Ti = 3) la totalité du titane se trouve présente sous la forme du titane (II), en accord avec nos précédents résultats.

L'hydrolyse de cette solution indique qu'il reste seulement (10 ± 2) % de N_2H_4 initial, quantité correspondant exactement à l'excès d'hydrazine par rapport au titane (II). Le spectre d'absorption (figure 13) confirme l'absence de Ti(III) qui absorbe à λ_{max} = 670 nm ainsi que du complexe hydrazine de titane (III) qui absorbe à λ_{max} = 525 nm et λ_{max} = 340 nm. Par contre, on observe une absorption qui présente un maximum à 450 nm et que l'on attribue, par analogie aux précédents résultats, au complexe hydrazido (2-) d'isopropoxyde de titane (état de valence inconnu) présent ici à 90 %. Après hydrolyse, ce complexe donne comme précédemment de l'ammoniac dont les rendements sont identiques quelque soit la nature de l'agent protonant (acide, neutre ou basique). Ce complexe étant majoritaire, on devrait donc pouvoir observer en R.M.N. (^1H) un signal situé entre 2,90 ppm et 3,40 ppm d'après les valeurs de la littérature (Tableau VI). Effectivement on observe une raie de résonance à 3,27 ppm, de faible intensité néanmoins, probablement à cause de la concentration faible de ce complexe. Notons que ce complexe est diamagnétique. Ces résultats semblent donc confirmer qu'à ce stade de la réduction, un complexe hydrazido (2-) d'isopropoxyde de titane a été formé et qu'il présente un spectre d'absorption avec un maximum à 450 nm.

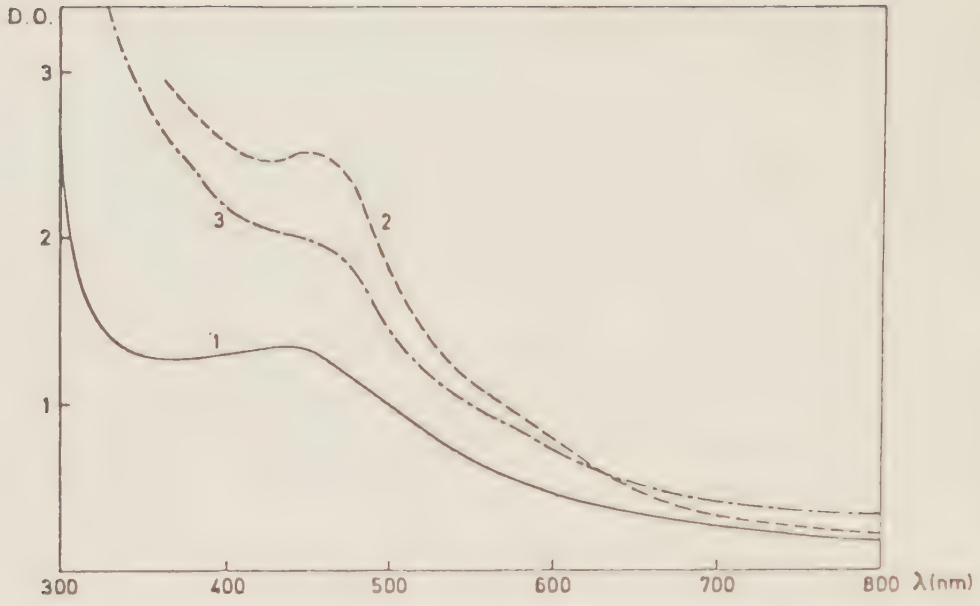


Figure 13 - Spectres d'absorption dans le THF d_8 à 20°C.
1 : $Ti(IV)(OC_3H_7)_4$ + 3 équivalents réducteurs Li^+Np^- (dilution (λ_{max} = 430 nm).
2 : Même solution en présence de N_2H_4 (dilution) (λ_{max} = 450 nm).
3 : Même solution après addition de HCl (dilution).

3 - Conclusion

L'étude des propriétés d'oxydo-réduction de l'hydrazine avec l'isopropoxyde de titane dans ces différents états de valence a permis d'obtenir certains renseignements concernant les espèces susceptibles d'être présentes comme intermédiaires dans les différentes étapes de la réduction du diazote en NH_3.

a) N_2H_4 libre est stable vis-à-vis de réducteurs forts (Pot. redox ∿ -2 V) dans le THF à condition de prendre les précautions nécessaires et d'appliquer les méthodes de dosage appropriées. Par conséquent, on peut exclure la possibilité que NH_3 formé par réduction et protonation de complexes métalliques diazotés en milieu THF puisse provenir de la réduction de N_2H_4 libre présente comme intermédiaire.

b) Les résultats sur la complexation de N_2H_4 avec l'isopropoxyde de titane dans ses différents états de réduction ont permis de montrer qu'aux propriétés de coordination de N_2H_4 se superposent des réactions de réduction :

La réaction $Ti(IV)(OC_3H_7)_4$ sur N_2H_4 inclut seulement la coordination de N_2H_4 en tant que ligand "chelate", ce qui est assez rare et permet d'expliquer la stabilisation de l'hydrazine. A la protonation N_2H_4 est retrouvée à condition toutefois d'appliquer les méthodes de dosage appropriées.

On peut donc conclure que N_2H_4, à la fois sous forme libre et complexée, ne se trouve pas présente sur le chemin réactionnel conduisant du diazote à NH_3 dans le système de VAN TAHELEN et probablement dans d'autres systèmes.

La réaction de N_2H_4 avec $Ti(III)(OR)_4Li.2THF$ conduit à la formation d'un complexe stable.

Les rendements en N_2H_4 sont totalement indépendants de la nature de l'agent protonant.

La réaction de N_2H_4 avec l'isopropoxyde de titane (II) conduirait à la formation d'un complexe hydrazido (2-) d'isopropoxyde de titane (état de valence inconnu) qui est transformé en NH_3 par protonation. Les rendements en NH_3 sont totalement indépendants de la nature de l'agent protonant.

B.4 - Etudes de VCl_3 et VCl_2 dans le THF et le MTHF

Le vanadium présente le double intérêt d'être particulièrement actif vis-à-vis du diazote / 69 / et selon certaines études, de pouvoir remplacer le molybdène dans la nitrogénase. Nous nous sommes intéressés à la coordination de N_2H_4 avec VCl_2 à la fois dans le THF et le MTHF. L'intérêt de ce solvant.

est de former des verres à 77°K, et de favoriser les études d'interaction de ligands.

Les spectres R.M.N. (^1H) ont pu être enregistrés malgré la faible solubilité de ces complexes, mais il n'a pas été possible d'obtenir de renseignements sur les différentes espèces formées.

1 - VCl_3 dans le THF et le MTHF

VCl_3 est un composé très hygroscopique dont la dissolution dans le THF ou le MTHF, parfaitement déshydraté et purifié, est très lente (plusieurs jours). Il se forme des complexes neutres de type $VCl_3.L_3$ (où L = THF ou MTHF). Dans le THF les maxima d'absorption observés (cf. Tableau VII) dans le visible correspondent à des transitions d-d d'un ion d^2 dans un environnement octahédrique, caractérisés par des coefficients d'extinction très faibles. Nous avons déterminé les coefficients d'extinction dans l'U.V. en procédant à des dilutions successives sous vide de la solution. Les transitions sont très intenses et correspondent à des bandes de transfert de charge. Ces spectres d'absorption présentent de nombreuses analogies avec les complexes alcoolates de type $VCl_3.3ROH$ / 70 /.

Dans le MTHF, nous observons un déplacement des bandes d'absorption vers les basses énergies (cf. Tableau VII).

2 - VCl_2 dans le THF et le MTHF

Il existe très peu de renseignements sur les complexes de vanadium (II) compte-tenu des difficultés de leur synthèse qui nécessite l'emploi de lignes à vide et autres techniques précédemment décrites. Lorsqu'on ajoute la quantité stoechiométrique de réducteur (Li^+Np^-) préalablement dosé sur VCl_3 dissous dans le THF ou le MTHF, VCl_2 est aussitôt formé et

TABLEAU VII

Complexe	Couleur	λ_{max} (nm)	ε ($l.mol^{-1}.cm^{-1}$)
$VCl_3.3$ THF	rouge brique	760 nm d-d	15 ± 3
		490 nm d-d	24 ± 4
		345 nm Transferts de charge	$1,6 \pm 0,1\ 10^3$
		300 nm Transferts de charge	$3,0 \pm 0,1\ 10^3$
		(250 nm) Transferts de charge	
		230 nm Transferts de charge	$5,1 \pm 0,1\ 10^3$
$VCl_3.3$ MTHF	mauve violet	780 nm d-d	
		545 nm d-d	
$VCl_2.2$ THF	jaune brun	480 nm	17 ± 3
$VCl_2.2$ MTHF	brun violet	500 nm	peu soluble
		315 nm	
$VCl_2.(N_2H_4)_2$ dans le MTHF stoechiométrie $1V/2N_2H_4$	rose	450 nm	insoluble
		(315 nm)	
$VCl_2.(N_2H_4)_2 + Li^+Np^-$ dans le MTHF	marron	pas de max.	

( ) : épaulement

Solvant : THF et MTHF

Spectres d'absorption enregistrés à 20°C.

aisément détectable par R.P.E. à température ambiante. Le signal obtenu, qui se compose de 8 raies, est dû à l'interaction de l'électron non apparié du V(II) ($3d^3$) avec le spin nucléaire du vanadium qui est de 7/2. Ce spectre est identique à celui obtenu par BEELEN et coll. / 71 / et se caractérise par une constante de couplage hyperfin A de 90 $\pm$ 1 gauss et une valeur de g = 1,962. Dans le MTHF, on obtient une très nette augmentation de la valeur de A (112 gauss), avec g = 1,9673.

Le spectre enregistré dans le MTHF à 77°K (figure 14) s'analyse selon deux composantes : $A_{//}$ = 191 gauss et $A_{\perp}$ = 69 gauss. Les valeurs du tenseur g ont été respectivement trouvées égales à : $g_{//}$ = 1,9445 et $g_{\perp}$ = 1,9861. Ces deux valeurs, assez différentes, indiqueraient dans le complexe VCl_2.2 MTHF une symétrie assez éloignée de la symétrie sphérique. Ces paramètres sont très proches de ceux de certains complexes de V(IV) tels que : $VO(acac)_2$ et $VO(Cl)_5^{3-}$ / 72 /.

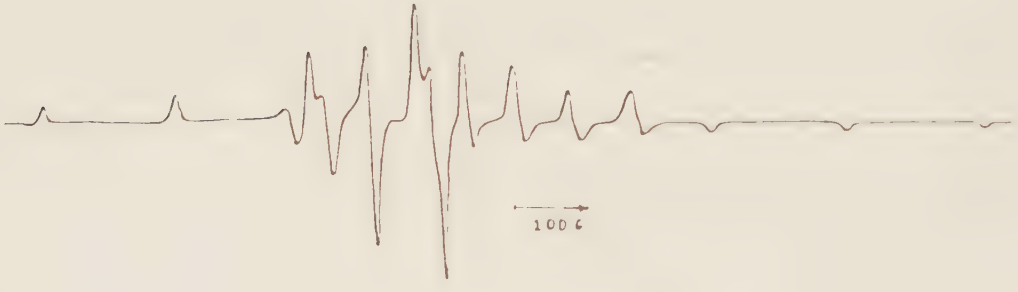


Figure 14 - Spectre R.P.E. à 77°K de VCl_2 dans le MTHF.

L'équation (1) a permis de calculer le terme de contact de Fermi K qui est une mesure de la densité d'électron non apparié sur le noyau de vanadium :

$$A = - P K - (g_e - g) P \qquad (1)$$

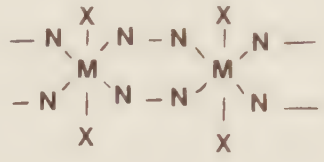
où P : terme dipolaire
A : constante de couplage hyperfin
g_e : valeur de l'électron libre (= 2,0023).

En prenant pour P la valeur de 136 gauss / 73 /, on trouve dans le THF, K = 0,62 et dans le MTHF, K = 0,78. La densité d'électron non apparié, beaucoup plus grande dans le MTHF est due à l'effet "donneur" des groupements CH_3 et entraîne une diminution de la covalence de la liaison métal ligand. Cet effet se traduit par une forte augmentation de la constante de couplage hyperfin (22 gauss) dans le MTHF. La légère variation de la valeur de g confirme l'existence d'un champ de force de ligand plus fort dans le MTHF. Néanmoins, cette interprétation ne semble pas en accord avec la position des maxima d'absorption (cf. Tableau VIII) à moins qu'il ne s'agisse de bandes de transfert de charge comme pour $VCl_2.4C_5H_5N$ ($\varepsilon_{480\ nm}$ = 2.400 $1.mol^{-1}.cm^{-1}$). Compte tenu de la faible solubilité de ces complexes il n'a pas été possible de déterminer leurs coefficients d'extinction.

B.5 - Coordination de N_2H_4 avec VCl_2 dans le THF et le MTHF

L'hydrazine réduit aisément V(III) et V(IV) et seule la valence II du vanadium est stable vis-à-vis de N_2H_4. On forme un complexe de stoechiométrie $1V/2N_2H_4$, insoluble dans le THF et le MTHF et particulièrement stable en solution, à température ambiante et à l'abri de l'oxygène. La comparaison des volumes d'azote mesurés pour N_2H_4 libre (réaction : $3N_2H_4 \rightarrow 4NH_3 + N_2$) et pour N_2H_4 coordonnée avec VCl_2 indique

que le taux de décomposition de N_2H_4 complexée est beaucoup plus faible que celui de N_2H_4 libre, ce qui confirme que l'hydrazine comme le diimide N_2H_2 peut être stabilisée par coordination, à cause des changements induits dans la distribution des charges lors de la complexation. L'hydrazine serait coordonnée de manière "ponté" entre les atomes de V(II) par analogie avec les complexes de type $\left[M(II)(N_2H_4)_2X_2\right]_n$ / 38 / qui ont des structures à chaînes infinies :



Le spectre d'absorption dans le MTHF de la partie soluble de ce complexe indique un déplacement vers les grandes énergies par rapport au spectre d'absorption de VCl_2 ($\Delta\nu$ = 2.200 cm^{-1}). Une estimation de la valeur du coefficient d'extruction ($\varepsilon \geqslant 5.10^2$ $1.mol^{-1}.cm^{-1}$) indique qu'il s'agirait d'une bande de transfert de charge.

Le spectre R.P.E. ne présente pas de changement par rapport à celui de VCl_2 dans le MTHF.

1 - Réduction du complexe : $V(II)(N_2H_4)_2Cl_2$

L'addition d'un équivalent réducteur (Li^+Np^-) ne provoque pas de changement de coloration de la solution. Il ne se forme pas de gaz et (92 $\pm$ 2) % de l'hydrazine initiale se retrouve après hydrolyse en présence d'un excès de HCl 1N. Ce complexe est donc stable vis-à-vis de l'attaque d'agents réducteurs même après plusieurs jours de réaction.

Ce comportement est différent de celui de l'hydrazine libre. Nous l'attribuons à un transfert de charge du ligand au métal qui abaisserait la valeur du potentiel redox et stabiliserait la molécule d'hydrazine à l'intérieur du complexe en rendant une attaque nucléophile sur l'ion métallique plus difficile.

Le spectre R.P.E. qui a été enregistré dans le MTHF à température ambiante et à 77°K (figure 15) indique par contre des changements importants concernant les paramètres spectroscopiques (g et A). La largeur du spectre n'est plus que de 460 $\pm$ 5 gauss, la constante de couplage A et g valent respectivement 66 gauss et 1,9851. Les attributions des raies (figure 14.b) à 77°K permettent de calculer $A_{//}$ et $A\perp$, $g_{//}$ et $g\perp$. On obtient les valeurs suivantes :

$A_{//}$ = 96 gauss $\qquad$ $g_{//}$ = 1,977

$A\perp$ = 51 gauss $\qquad$ $g\perp$ = 1,989

De l'équation (1), on peut déduire la valeur du terme de contact K qui est de 0,47 et très nettement inférieure à celle de VCl_2.2MTHF ($\acute{K}$ = 0,78). On en déduit que la densité d'électron non apparié sur l'atome de vanadium (II) est beaucoup plus faible en présence de N_2H_4 (59 %). La délocalisation plus importante des électrons sur les atomes d'azote augmente la covalence de la liaison métal ligand, ainsi que l'attestent la valeur plus faible de la constante de couplage.

Par contre, les variations du tenseur g sont beaucoup plus faibles. Bien que l'on ne puisse pas observer d'interactions avec les atomes d'azote, on a pu mettre en évidence des variations très importantes dans les valeurs de A et de K.

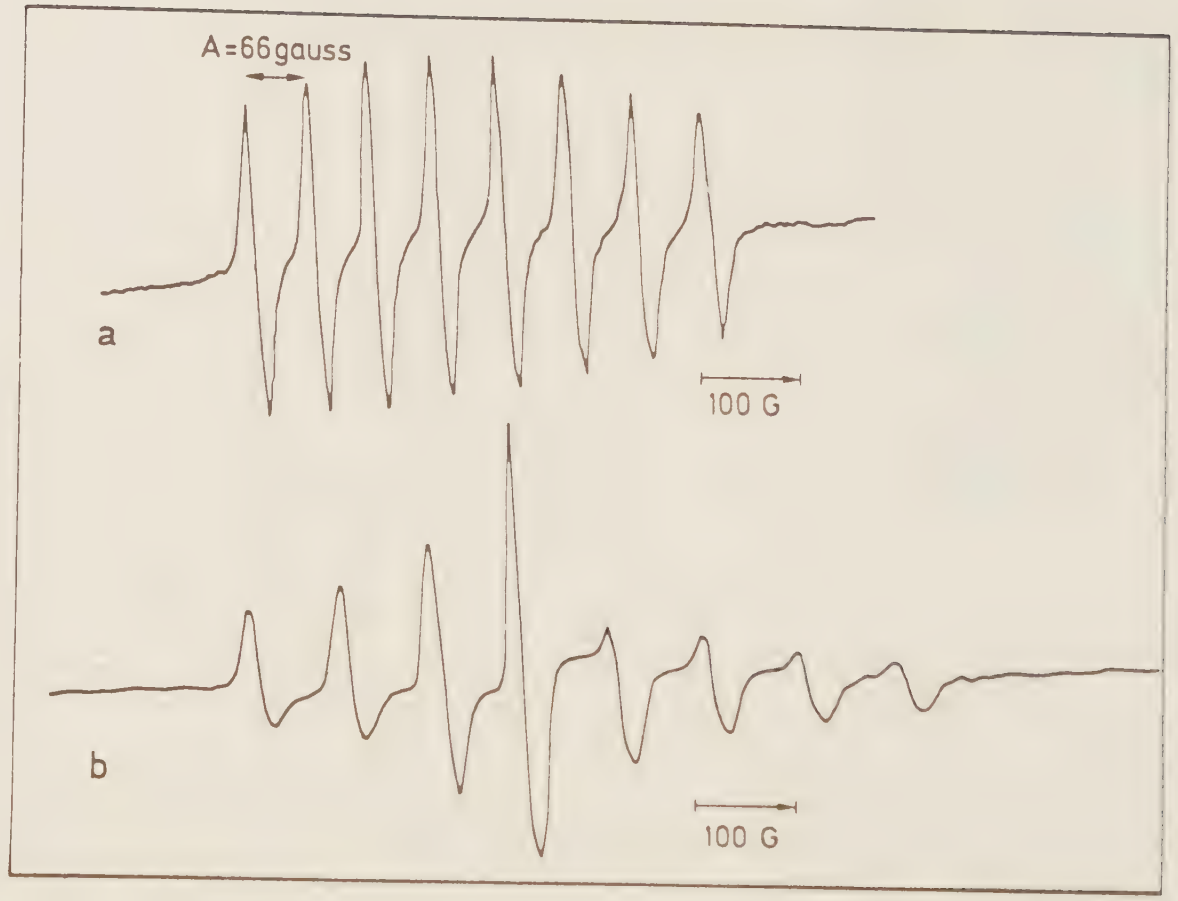


Figure 15 - Spectres R.P.E. de VCl_2 + N_2H_4 + 1 équivalent réducteur Np^-Li^+ dans le MTHF.
a : température ambiante ; b : 77°K

2 - Oxydation du complexe : $V(II)(N_2H_4)_2Cl_2$

L'addition d'un oxydant doux tel que VCl_3, même en très faible quantité, entraîne aussitôt la décomposition du complexe et la formation de très grandes quantités de gaz (H_2 et N_2) et d'ammoniac. Dans ces conditions aucun renseignement sur les espèces intermédiaires n'a pu être obtenu.

En conclusion, bien que certains aspects demeurent non expliqués à ce jour, les études sur l'hydrazine ont permis d'obtenir un certain nombre de renseignements à la fois sur les propriétés spectroscopiques et la réactivité d'espèces intermédiaires telles que N_2H_4 libre, N_2H_4 coordonnée, ...

REFERENCES

/ 1 / J. GARCIA-RIVERA et R.H. BURRIS, Archs. Biochem. Biophys, 1967, 119, 167.

/ 2 / R.H. BURRIS, H.C. WINTER, T.O. MUNSON et J. GARCIA-RIVERA, "Non Heme Iron Proteins", ed. San Retro, 1965, 315.

/ 3 / R.N.F. THORNELEY, R.R. EADY et D.J. LOWE, Nature, 1978, 272, 557.

/ 4 / N.T. DENISOV, N.T. SHUVALOVA, T.V. BOTENKOVA, Kinet. Katal., 1974, 15, 1470.

/ 5 / G.N. SCHRAUZER, G.W. KIEFER, K. TARO et P.A. DOEMENY, J. Amer. Chem. Soc., 1974, 96, 641.

/ 6 / S.I. JONES, T.M. VICKREY, J.G. PALMER et G.N. SCHRAUZER, J. Amer. Chem. Soc., 1976, 98, 7289.

/ 7 / E.E. VAN TAMELEN, R.B. FETCHER et S.W. SCHNELLER, J. Amer. Chem. Soc., 1969, 91, 7196.

/ 8 / S. RUMMEL, B. BAYERL, H. JOHANSEN, B. LORENZ et M. WAHREN, Z. Chem., 1976, 16 (5), 193.

/ 9 / Nouveau Traité de Chimie Minérale, P. PASCAL, 1956, Tome X, 542.

/ 10 / N.L. HOLY, Chem. Reviews, 1974, 74 (2), 243.

/ 11 / J. JAGUR-GRODZINSKI, M. FELD, J.L. YANG et M. SZWARC, J. Phys. Chem., 1965, 69 (2), 628.

/ 12 / G.J. HOIJTINCK et P.J. ZANSTRA, Mol. Phys., 1960, 3, 371.

/ 13 / J. SMID, J. Amer. Chem. Soc., 1965, 87 (3), 655.

/ 14 / K.H.J. BUSCHOW et G.J. HOIJTINK, 1964, 40 (9), 2501.

/ 15 / T.E. HOGEN-ESCH et J. SMID, J. Amer. Chem. Soc., 88 (2), 307.

/ 16 / M. PESEZ et PETIT, Bull. Soc. Chim., 1947, 5, 114.

/ 17 / A. CAILLET et G. DEMANGE-GUERIN, J. Electroanal. Chem., 1972, 40, 69.

/ 18 / W. SCHLENCK et T. WEICHSELFELDER, Ber. Deutscher. Chem. Gesell., 1915, 48, 669.

/ 19 / A. THIEBAULT, M. HERLEM et J. BELLONI, J. Electroanal., 1971, 32, 456.

/ 20 / J. PERICHON et R. BOUET, Bull. Soc. Chim. France, 1965, 3255.

/ 21 / T. SHIDA et A. KIRA, J. Phys. Chem., 1969, 73, 4315.

/ 22 / a. G.N. LEWIS et D. LIPKIN, J. Amer. Chem. Soc., 1942, 64, 2801.
b. M. ANBAR, D. MEYERSTEIN et P. NETA, J. Chem. Soc. (A), 1966, 572.

/ 23 / D. SELLMANN, "Recent Developemnts in nitrogen fixation", ed. par W. NEWTON, J.R. POSTGATE et C. BARRUEZ-BARRUECO, Ac. Res., 1977, 53.

/ 24 / J.R. DILWORTH, Coord. Chim. Reviews, 1976, 21, 29.

/ 25 / L.F. AUDRIETH et B.A. OGG, "La Chimie de 1'Hydrazine", Wiley, New-York, 1951.

/ 26 / R.L. COLLIN et W.N. LIPSCOMB, Acta Crist., 1951, 4, 10.

/ 27 / W.K. GLASS et J.O. Mc BREEN, J. Inorg. Nucl. Chem., 1974, 36, 747.

/ 28 / S. PRASAD et K.S. KRISHNAH, J. Indian Chem. Soc., 1958, 35, 352.

/ 29 / S. PRASAD, V.M. REDDY et M.R. SEERPATHY, J. Indian. Chem. Soc., 1965, 42, 46.

/ 30 / S. PRASAD et K.S. KRISHNAH, J. Indian. Chem. Soc., 1958, 35, 712.

/ 31 / C.H. KUEN et M.S. NOVOKOVSKII, Zh. Neorp. Khim., 1965, 1, 731.

/ 32 / D.W. BISACCHI et H. GOLDWHITE, J. Inorg. Nucl. Chem., 1970, 32, 961.

/ 33 / J. CHATT, G.J. LEIGH et D.M.P. MINGOS, J. Chem. Soc. A, 1969, 950.

/ 34 / D. NICHOLLS, N. ROWLEY et R. SCHWINDELLS, J. Chem. Soc. A, 1966, 950.

/ 35 / A. FERRARI, A. BRAIBANTI, G. BIGLIARDI et A.M. LANFREDI, Z. Krist., 1965, 122, 259.

/ 36 / D. NICHOLLS et R. SWINDELLS, J. Inorg. Nuclear Chem., 1968, 30, 2211.

/ 37 / A. FERRARI, A. BRAIBANTI, G. BIGLIARDI et F. DALLAVALLE, Z. Krist., 1963, 119, 284.

/ 38 / L. SACCONI et A. SABATINI, J. Inorg. Nucl. Chem., 1963, 25, 1389.

/ 39 / D.T. CRONER, A.C. LARSON et R.B. ROOF, Acta Cryst., 1966, 20, 279.

/ 40 / A. FERRARI, A. BRAIBANTI et G. BIBLIARDI, Acta Cryst., 1963, 16, 498.

/ 41 / D.C. BRADLEY, Progress in Inorganic Chemistry, vol. 2, Interscience, New York, 1960, 334.

/ 42 / D.C. BRADLEY, Progr. Inorg. Chem., 1960, 2, 302.

/ 43 / J.A. IBERS, Nature, 1963, 197, 686.

/ 44 / R.D. WITTERS et C.N. CAUGHLAN, Nature, 1965, 205, 1312.

/ 45 / D.C. BRADLEY et C.E. HOLLOWAY, J. Chem. Soc. A, 1968, 1316.

/ 46 / C. BLANDY, R. GUERREIRO et D. GERVAIS, C.R. Acad. Sc. Paris, 1974, t 278, série C, 1323.

/ 47 / C. DIJKGRAAF et J.P.G. ROUSSEAU, Spectrochimica Acta, 1968, Vol. 24 A, 1213.

/ 48 / F.E. ILSE et H. HARTMANN, Z. Phys. Chem., 1951, 197, 239.

/ 49 / R.J.H. CLARK et M.L. GREENFIELD, J. Chem. Soc. (A), 1967, 409.

/ 50 / R.S.P. COUTTS et P.C. WAILES, "Organic complexes of lower valent titanium", extrait de "Advances in organometallic chemistry", 1970, 136.

/ 51 / H.A. OYE et D.N. GRUEN, Inorg. Chem., 1964, 3, 836.

/ 52 / E.E. VAN TAMELEN, W. CRETNEY, N. KLAENTSCHI et J.S. MILLER, J.C.S. Chem. Comm., 1972, 481.

/ 53 / J.E. BERCAW, R.H. MARVICH, L.G. BELL, et H.H. BRINTZINGER, J.A.C.S., 1972, 94, 1219.

/ 54 / B.R. Mc GARVEY, J. Chem. Phys., 1963, 38, 388.

/ 55 / R.W. ADAMS, E. BISHOP, R.L. MARTIN et G. WINTER, Aust. J. Chem., 1966, 19, 207.

/ 56 / E.L. WATERS et A.H. MAKI, Phys. Review, 1962, 125, 233.

/ 57 / E. SAMUEL et G. LABAUZE, J.C.S. Dalton, 1981, 2353.

/ 58 / B. BLEANEY, G.S. BOGLE, A.H. COOKE, R.J. DUFFUS, M.C.M. O'BRIEN et W.K.H. STEVENS, Proc. Phys. Soc. (London), 1955, A68, 57.

/ 59 / T. WATANABE et S. FUJIWARA, J. of Magnetic Resonance, 1970, 2, 103.

/ 60 / M.S. BAINS et D.C. BRADLEY, Can. J. of Chem., 1962, 40, 1350.

/ 61 / M.S. BAINS, Can. J. of Chem., 1966, 44, 534.

/ 62 / E.O. FISCHER et E. MOSER J. of Organometal Chem., 1966, 5, 63.

/ 63 / D. SELLMANN, A. BRANDL et R. ENDELL, J. Organometal Chem., 1976, 111, 303.

/ 64 / D. SELLMANN, A. BRANDL et R. ENDELL, J. Organometal. Chem., 1975, 90, 309.

/ 65 / E.O. FISCHER et E. MOSER, J. Organometal Chem., 1966, 5, 63.

/ 66 / J. CHATT, G.A. HEATH et R.L. RICHARDS, J.C.S. Dalton, 1974, 2074.

/ 67 / M.N. HUGHE, M.O. ZUBKOWSKA et H.L. WALLIS, J.C.S. Dalton, 1981, 2009.

/ 68 / E.E. VAN TAMELEN, G. BOCHE et R. GREELEY, J. Amer. Chem. Soc., 1968, 90, 1674.

/ 69 / G.H. OLIVE et S. OLIVE, Angew. Chem. Internat. Edit., 1967, 6, 873.

/ 70 / A.T. CASEY et R.J.H. CLARK, Inorg. Chem., 1969, 8, 1216.

/ 71 / T.P.M. BEELEN et W. VANERK, Recueil, 1971, 90, 1197.

/ 72 / L.J. BOUCHER, E.C. TYMAN et T. FU YEN, "Electron spin resonance of metal complexes", édite par T. FU YEN, 1969, 111.

/ 73 / B.R. Mc GARVEY, J. Phys. Chem., 1967, 71, 51.

CHAPITRE IV

ETUDE EXPERIMENTALE : $Ti(IV)(OC_3H_7)_4 + Li^+Np^- + N_2$ DANS LE THF

A - ETUDE CHIMIQUE

La mise au point de l'appareillage nécessaire pour réaliser l'expérience de fixation de l'azote, en présence de $Ti(IV)(OC_3H_7)_4$ et de réducteur (Na^+Np^- ou Li^+Np^-) dans le THF a été décrite antérieurement (cf. Chapitre II, § C.1).

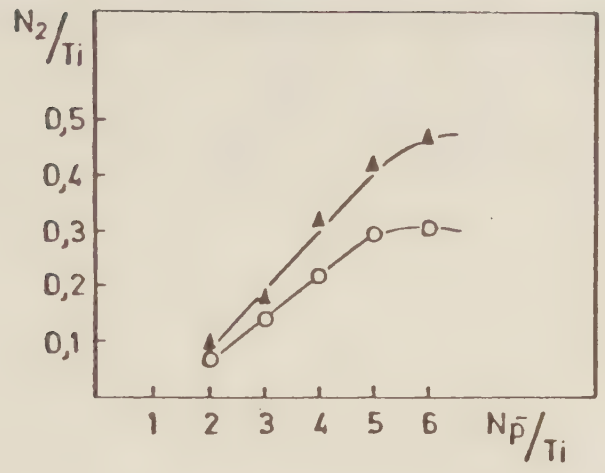
L'influence de divers paramètres sur la fixation de l'azote ont été observés :

- La présence de polymères empêche la fixation d'azote. Les solutions de $Ti(IV)(OC_3H_7)_4$ doivent par conséquent être distillées juste avant l'expérience.

- Le rôle du solvant est important : nous avons observé qu'aucune fixation n'a lieu, par exemple dans le toluène, ce qui nous a amenés à faire des changements de solvant (cf. Chapitre II, § C.2) pour la préparation des tubes R.M.N.

- La fixation de l'azote croît avec la vitesse d'agitation du mélange.

- Enfin, les quantités d'azote fixés dépendent fortement de la nature et de la quantité de l'agent réducteur. La figure 1 montre que l'absorption de l'azote commence à partir de 2 équivalents réducteurs, on peut donc en déduire que le complexe qui fixe le diazote est à l'état d'oxydation (II). Pour



Température ambiante ▲Li^+Np^- ; o Na^+Np^-

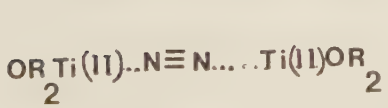
Figure 1 - Absorption de N_2 en fonction de Np^-/Ti dans le THF

les autres états de valence aucune fixation de l'azote n'a lieu. La quantité d'azote fixée croît linéairement en fonction du rapport Np^-/Ti jusqu'à 5 équivalents réducteurs. Au-delà la vitesse de fixation diminue et la quantité maximale d'azote fixé correspond à N_2/Ti $\sim$ 0,30 en présence de Na^+Np et à N_2/Ti $\sim$ 0,50 en présence de Li^+Np^- après 3 heures de réaction.

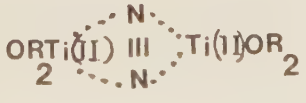
La stoechiométrie obtenue en présence de Li^+Np^- : un diazote pour 2 atomes de titane permet de supposer l'existence d'un complexe binucléaire diazoté de type :

$$(OR)_2\ Ti\ \ldots\ N_2\ \ldots\ Ti(OR)_2$$

qui peut exister sous la forme d'un complexe "end-on bridging" (a) ou "side-on bridging" (b).



(a)



(b)

La plupart des complexes diazotés connus jusqu'ici, à l'exception de deux ou trois, ont adopté la coordination "end-on" (a) qui est plus stable à cause du meilleur recouvrement orbitalaire / 1, 2 /. On favoriserait donc plutôt ici l'existence d'un complexe linéaire de type (a).

B - REDUCTION

B.1 - Etude par spectroscopie d'absorption

Les solutions réductrices en présence de N_2 (de 2 jusqu'à 5 équivalents réducteurs) sont de couleur prune intense, légèrement bleue, et extrêmement sensibles à l'oxygène de l'air. Après un prélèvement sous vide dans des cellules optiques (l = 1 mm) munies de rodages et dilution, les spectres d'absorption de ces solutions ont pu être enregistrés (figure 2).

Entre 2 et 4 équivalents réducteurs on observe une bande d'absorption à 560 nm. A partir de 6 équivalents réducteurs ce maximum décroît au profit de l'absorption à 420 nm que l'on a précédemment attribué (cf. Chapitre III, § 2) à l'excès de réducteur Na^+Np^- en présence du complexe monomère de titane (II). Tout au long de la réduction, ce complexe monomère est en équilibre avec le complexe dimère de titane (II) :

$$2\ M \underset{}{\overset{K}{\rightleftharpoons}} D \qquad (1)$$

où M peut exister sous la forme : $\left[Ti(OR)_2.2L\right]$ et D sous les deux formes : $\left[Ti(OR)_2\right]_2$ et $\left[Ti(OR)_2.L\right]_2$.

On a de fortes raisons de penser que l'espèce réactive vis-à-vis du diazote est le titane (II) sous forme monomère : en effet on a pu observer que lorsque ce complexe est préparé à l'avance, le diazote ne réagit pas ou très difficilement à

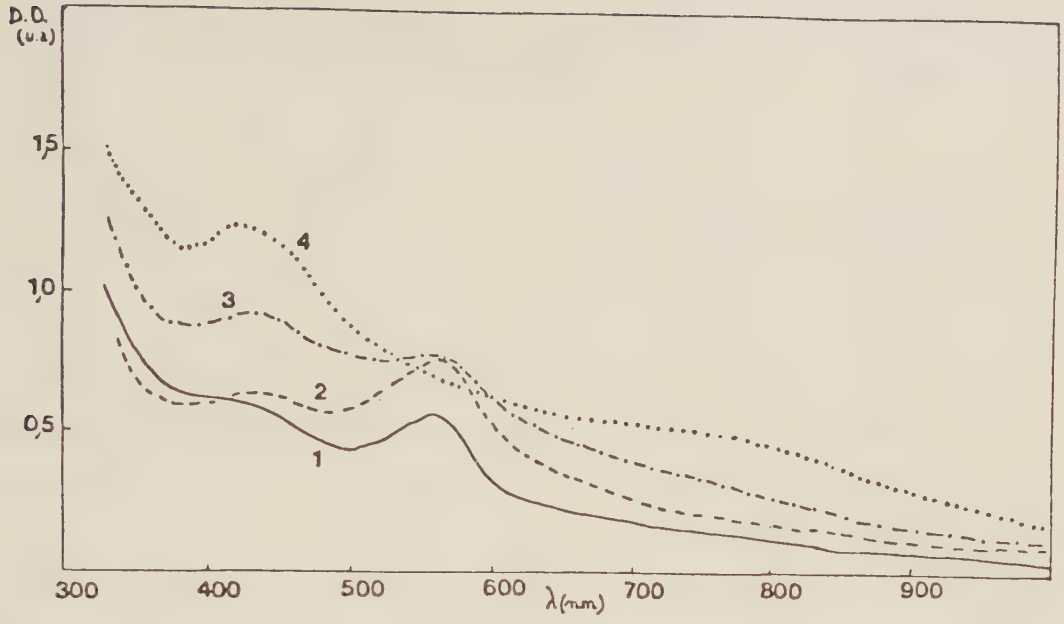
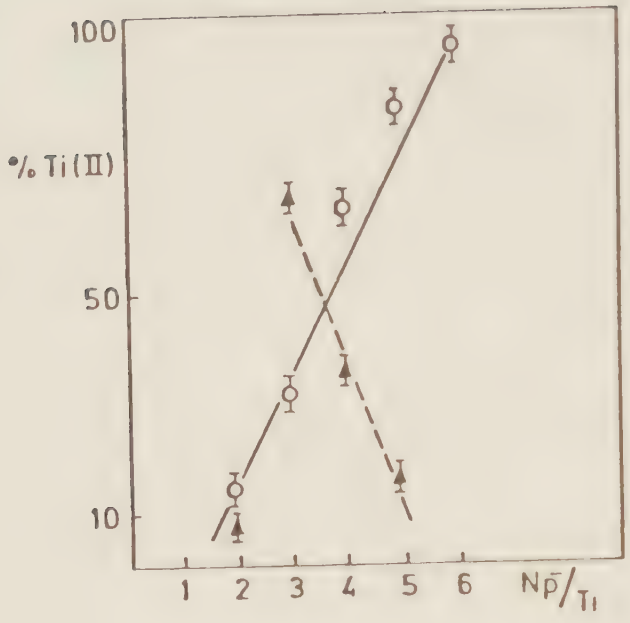


Figure 2 -Spectres d'absorption de $Ti(IV)(OC_3H_7)_4$ dans le THF pour différentes additions de réducteur (Na^+Np^-) en présence de N_2.

1. $Np^-/Ti = 2,5$
2. $Np^-/Ti = 3$
3. $Np^-/Ti = 4$
4. $Np^-/Ti = 5$

Température : 20°C ; Référence : THF.

cause de la dimérisation du complexe de titane (II) qui est devenu inactif vis-à-vis de N_2. Dans notre expérience la quantité d'azote fixé (figure 1) correspond donc à la concentration du complexe d'alcoxyde de titane (II) présent en solution sous forme monomère. Si l'on admet la formation d'un complexe diazoté on peut en déduire pour chaque équivalent réducteur la concentration en titane (II) monomère connaissant les concentrations en azote fixé (figure 3). Comme la concentration en Ti(II) monomère augmente avec le nombre d'électrons ajoutés, on en déduit que le rôle des ions Np^- est d'empêcher la forma-



o Titane (II) monomère : $[Ti(II)(OR)_2 \cdot 2\ THF]$

▲ Titane (II) dimère : $[Ti(II)(OR)_2]_2$ ou $[Ti(II)(OR)_2\ THF]_2$

Figure 3 - Variation de la concentration en monomère et dimère de titane (II) en fonction de Np^-/Ti.

tion d'espèces polymérisées en déplaçant l'équilibre (1) vers la gauche :

$$2M \rightleftharpoons D \qquad (1)$$

actif vis-à-vis de N_2

On verra plus tard que les ions Np^- ont également un autre rôle. Mais d'ores et déjà on peut remarquer leurs importance puisqu'aucune fixation d'azote n'a lieu en présence de métaux alcalins dont le pouvoir réducteur est pourtant aussi fort. Ces expériences permettent de souligner la spécificité particulière du réducteur dont le rôle ne se limite pas à fournir des électrons (une partie réduisant le complexe métallique,

l'autre partie restant libre en solution) mais également empêche la recombinaison d'espèces de basse valence qui sont hautement instables.

Nous attribuons l'absorption à 560 nm au complexe binucléaire diazoté $\left\{\left[Ti(II)(OR)_2\right]_2 N_2\right\}$. Ce spectre ressemble à celui du complexe dimère $\left\{\left[\left[C_5(CH_3)_5\right]_2 Ti\right]_2 N_2\right\}$, de couleur bleue violette, qui présente un maximum d'absorption 568 nm (3) et à celui du complexe $\left\{\left[(C_5H_5)_2Ti\right]_2 N_2\right\}$, de couleur bleue foncée qui absorbe intensément à 597 nm (3). Ce spectre présente aussi des analogies avec le complexe dimère $\left\{(Cp_2TiC_6H_5)_2N_2\right\}$ (4), de couleur bleue et qui absorbe fortement à basse température dans le toluène à 616 nm.

B.2 - Etude par R.P.E.

Le diazote étant fixé sur un complexe de titane (II) diamagnétique, on ne s'attend pas à observer de signal provenant du complexe diazoté. Dans la littérature on ne mentionne aucun exemple de complexes diazotés observables par R.P.E. Les spectres R.P.E. que nous avons enregistrés aux différents stades de la réduction ne présentent aucun signal provenant du complexe diazoté et, de plus, n'indiquent aucune différence avec les solutions réductrices qui ne contiennent pas d'azote (cf. Chapitre III, § B.2.3). Une partie des électrons est consommée pour réduire l'isopropoxyde de titane (IV) en titane (II) qui fixe N_2 pour former le complexe : $(OR)_2Ti(II)...N_2...Ti(II)(OR)_2$ diamagnétique. L'autre fraction des électrons ne s'ajoutent pas sur le complexe métallique diazoté mais demeurent à l'extérieur du complexe sous forme libre en solution et jouent le rôle de "réservoirs d'électrons" jusqu'au moment de la protonation.

Ces complexes sont notablement différents des complexes diazotés très réduits de Mo(O) et W(O) qui stockent la totalité des électrons sur le complexe métallique diazoté lui-même.

B.3 - Etude par R.M.N.

Bien que les techniques de R.M.N. soient en toute logique les plus appropriées pour les études à la fois de structure et de réactivité des complexes métalliques du diazote, notamment par la mise en évidence des espèces intermédiaires de type hydrazido (2-), hydrazido (1-), diazenido, ..., il existe peu de travaux à ce jour dans ce domaine, compte tenu des difficultés importantes que l'on y rencontre. Il est probable cependant que la spectroscopie de R.M.N. (^{15}N en particulier) aura à l'avenir un rôle important.

La R.M.N. (^{15}N) est limitée par les problèmes d'abondance naturelle (0,37 %), de faible sensibilité et de temps de relaxation longs. Ces problèmes ont été surmontés grâce à la possibilité de préparer des échantillons enrichis en ^{15}N.

- R.M.N. (^{15}N)

Nous avons préparé plusieurs échantillons à partir d'isopropoxyde de titane IV (0,4 mol.l^{-1}), de 4 équivalents réducteurs de Np^-Li^+ (1 mole.l^{-1}) et $^{15}N_2$ (produit ONIA : teneur en ^{15}N = 98,2 % ; 0,2 mol.l^{-1} après concentration de la solution) en milieu THF d_8. Bien que les conditions d'enregistrements aient été variées (température, temps d'accumulation, temps d'attente entre les impulsions varié et allant jusqu'à deux secondes), ces essais se sont révélés infructueux pour des raisons que l'on ne s'explique pas bien.

- R.M.N. (^{13}C)

L'observation indirecte de l'effet du diazote sur la relaxation des groupes isopropoxyde a également été tentée par R.M.N. (^{13}C), mais sans succès. En effet, les raies de résonance des groupements isopropoxo déplacées en présence de réducteur se trouvent confondues avec les raies de résonance du THF ligand. Par ailleurs, aucune différence entre les solu-

tions réductrices avec et sans N_2 n'est visible, très probablement à cause de la grande distance entre l'azote et le carbone marqué.

- R.M.N. (^1H)

Les spectres enregistrés en présence de N_2 dans le toluène à - 40°C sont représentés sur la figure 4 avec leurs différentes attributions. Bien qu'il existe une très grande similitude avec les spectres des mêmes solutions réductrices sans N_2 (cf. Chapitre III, figure 6), on remarque un certain nombre de différences :

1) En présence de N_2 et pour 2,5 et 4 équivalents réducteurs existent 2 raies de résonance au voisinage de 4 ppm attribuées à l'existence de deux types de CH (figure 4 : agrandissements). Bien que cela n'apparaisse pas distinctement sur la figure 4, nous n'observons plus qu'une seule raie pour 3 et 5 équivalents réducteurs. Le CH étant plus proche du diazote que le CH_3 est davantage perturbé.

2) Les raies de résonance des CH_3 et CH sont dans l'ensemble plus larges en présence de N_2. La figure 5.a indique clairement le passage par deux stades paramagnétiques à 3 et 5 équivalents réducteurs en présence de N_2, alors qu'en absence de N_2, la concentration en espèces paramagnétiques de titane (III) est maximale à 2 équivalents réducteurs avant de décroître ensuite.

3) Bien que la concentration en Ti (III) soit maximale à 3 équivalents réducteurs au lieu de 2 en présence de N_2 (figure 5.b), la mesure des largeurs de raies du THF ligand indique dans les deux cas un retour à un stade diamagnétique et un comportement identique en présence et en absence de N_2.

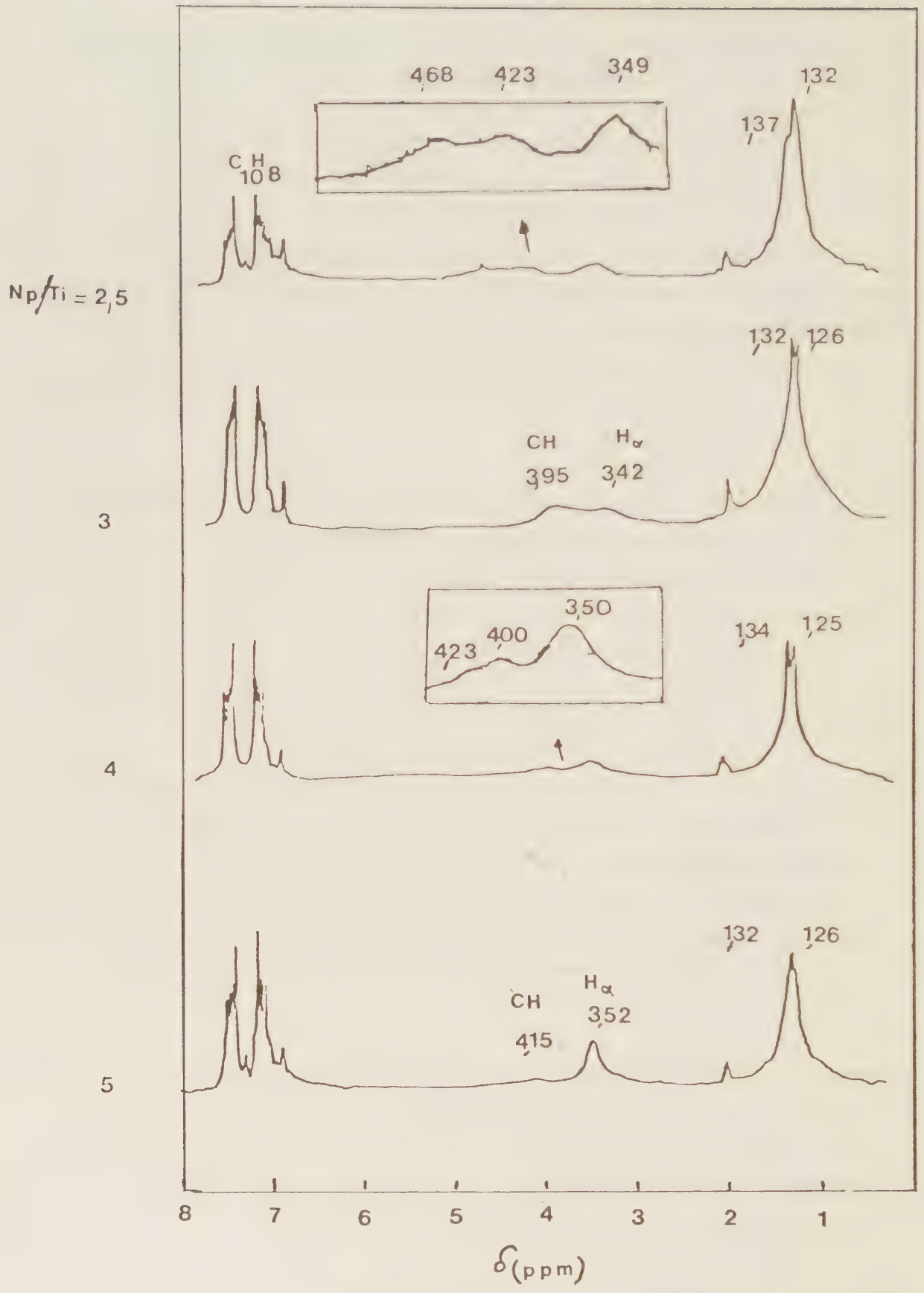


Figure 4 - Spectre R.M.N. (^1H) de $Ti(IV)(OC_3H_7)_4$ en fonction du nombre d'équivalents réducteurs (Np^-/Ti) en présence de N_2 dans le toluène à - 40°C.

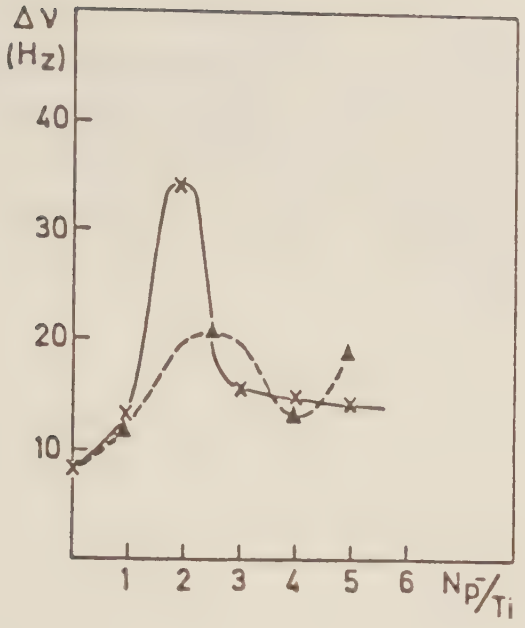


Figure 5.a - Largeurs de raies ($\Delta\nu$) à mi-hauteur en fonction de Np^-/Ti.

x : CH_3 sans N_2.

▲ : CH_3 en présence de N_2.

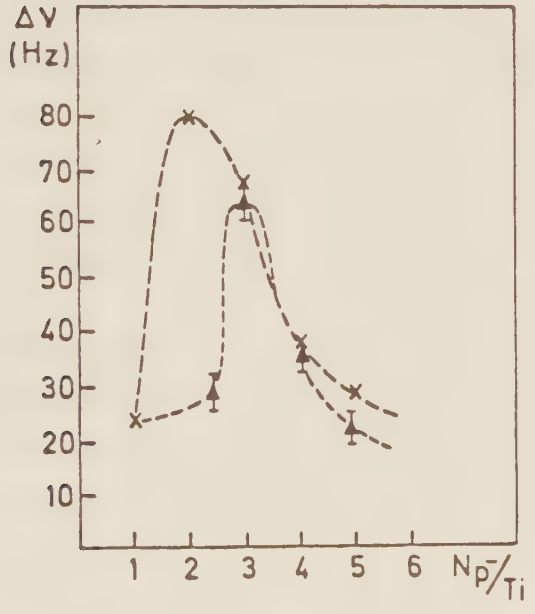


Figure 5.b - Largeurs de raies ($\Delta\nu$) à mi-hauteur en fonction de Np^-/Ti.

x : H_α du THF sans N_2.

▲ : H_α du THF en présence de N_2.

A cause de l'existence de différents complexes en équilibre dans la solution, les spectres observés correspondent à un "effet moyen" et les interprétations proposées ici ne peuvent être exprimées que qualitativement à chaque stade de la réduction:

- $Np^-/Ti = 2$

On sait qu'environ 75 % du titane est sous la forme d'un complexe monomère de titane (III) (cf. Chapitre III, figure 7.b et Tableau IV) en équilibre avec un complexe de titane II (présent à 25 %) (équivalent 1) qui lui-même existe sous deux formes monomères et dimères également en équilibre :

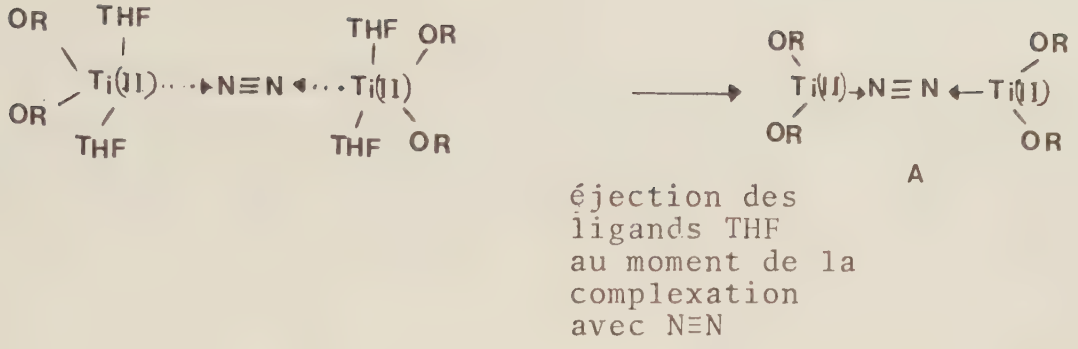
$$Li^+Np^- + \left[Ti(III)(OR)_4Li.2THF\right] \rightleftarrows \underbrace{\left[Ti(II)(OR)_2.2THF\right]}_{\text{Forme monomère M}} + Np + 2LiOR \qquad (1)$$

$$\underbrace{2M}_{\text{actif vis-à-vis de } N_2} \rightleftarrows D \qquad (2)$$

Le dimère est soit $\left[Ti(II)(OR)_2\right]_2$ soit $\left[Ti(II)(OR)_2.THF\right]_2$.

Le complexe de titane (II) sous forme monomère réagit avec le diazote. Sa proportion dans le mélange diminuant, l'équilibre (1) est déplacé vers la droite, ce qui rend compte du fait que la concentration en titane (III) est plus faible en présence de N_2 (figure 5.a).

La figure 5.a indique que les groupements CH_3 et CH de l'isopropoxyde sont perturbés par la présence du diazote. Le comportement identique des protons en α du ligand THF en présence et en absence de N_2 (figure 5.b) montre que le THF ne demeure pas complexé sur l'isopropoxyde de titane (II) en présence de N_2.



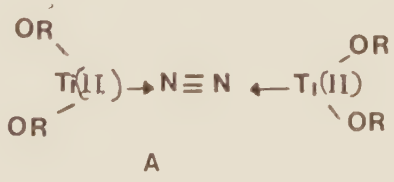
A

éjection des ligands THF au moment de la complexation avec N≡N

L'éjection du ligand THF n'est pas un équilibre ici car la fixation du diazote n'est pas réversible.

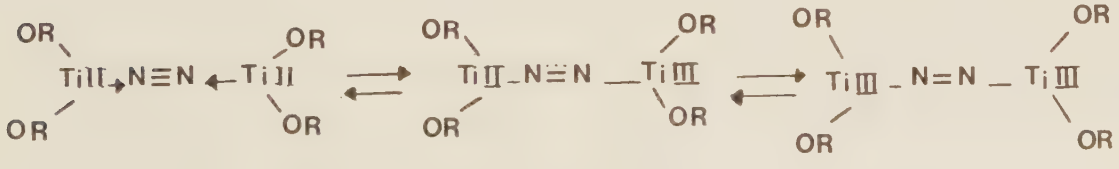
- $Np^-/Ti = 3$

L'addition d'un équivalent réducteur supplémentaire se traduit par le déplacement de l'équilibre (2) vers la gauche. Le complexe monomère de titane (II) fixe le diazote et forme un complexe A par transfert des électrons d du titane (II) sur les orbitales de même symétrie du diazote :



A

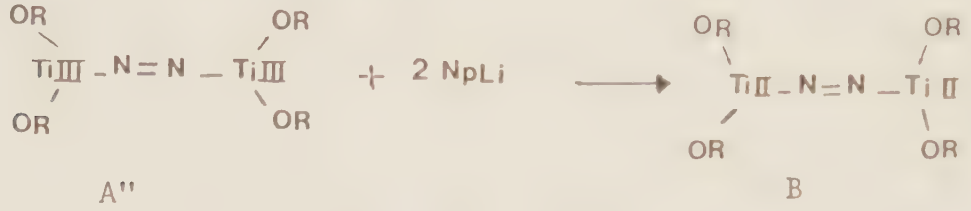
La répartition électronique à l'intérieur de ce complexe est inconnue, mais on peut supposer que le complexe A est en équilibre avec les complexes A' et A" selon :



A A' A"

Les spectre R.P.E. indiquent qu'à ce stade de la réduction, la totalité du réducteur est consommé. La figure 5.b

indique que la largeur de raie des protons en α du THF demeure importante, ce qui signifierait qu'une fraction seulement de Np^-Li^+ réduit l'alcoolate de titane (III) libre en solution, et que l'autre fraction réduit le complexe diazoté de titane (III) selon :



A" B

- $Np^-/Ti = 4$

Les figures 5.a et 5.b montrent que le paramagnétisme dû à la présence du Ti(III) diminue à ce stade de la réduction. Le complexe de titane (III) : $Ti(III)(OR)_4Li.2THF$ demeurant est réduit en titane (II) par une fraction des ions naphtalénure, l'autre fraction du réducteur restant en excès dans le milieu ainsi que l'indiquent les spectres R.P.E.

- $Np^-/Ti = 5$

Le THF est fixé sur l'isopropanolate de titane (II) non coordonné au diazote (figure 5.b). Le retour à un stade paramagnétique (figure 5.a) s'explique ainsi : comme la concentration du complexe A augmente, le premier équilibre est déplacé vers la droite (A' et A"), tandis qu'une partie des électrons supplémentaires réduit le complexe A pour former le complexe B dont la formation a nécessité jusqu'à ce stade l'apport d'environ $7Np^-$ par complexe bimétallique diazoté. Il reste donc environ 1,5 Np^- libre par complexe de titane libre en solution. On verra plus loin (cf. § C.4) que ces valeurs sont tout à fait en accord avec celles qui ont été déterminées à partir des expériences de protonation.

Pour 2,5 et 4 équivalents réducteurs nous observons deux types de CH. Par contre, en présence d'espèces paramagnétiques de titane (III) (3 et 5 équivalents réducteurs), le CH lié à N_2 est trop perturbé par la présence de Ti(II) pour être observable.

C - PROTONATION

Rappelons que l'un des buts de ce travail est d'essayer de mettre en évidence les précurseurs de l'ammoniac et de l'hydrazine, c'est-à-dire les complexes de type diimide N_2H_2, hydrazido (2-), hydrazido (1-), ...

L'étude entreprise par CHATT et coll. / 6 / consiste à synthétiser un grand nombre de complexes supposés être des intermédiaires dans la réduction du diazote en NH_3, à étudier leur structure et à comparer leur réactivité avec celle des complexes formés directement à partir de la réduction du diazote.

L'approche proposée ici, qui est appropriée dans le cas de systèmes labiles, consiste à essayer d'observer directement en solution les hydrures azotés formés pendant la protonation et qui donnent de l'ammoniac et de l'hydrazine en présence d'un excès de HCl.

C.1 - Mise au point des expériences de protonation

On additionne de façon très progressive sur les solutions réductrices ($Np^-/Ti = 5$) des quantités stoechiométriques de gaz HCl totalement soluble dans le THF. Cette méthode permet de rester en milieu homogène. Par ailleurs, HCl dans l'éther n'est pas suffisamment réactif pour casser la liaison N-N contrairement à HCl dans H_2O ou à H_2SO_4 qui sont des acides relativement forts.

Initialement le gaz HCl était condensé à - 196°C sur la solution gelée dans le tube R.M.N. Mais l'irréproductibilité des résultats nous a conduits à soupçonner l'inhomogénéité de la réaction de protonation : en se réchauffant le gaz HCl réagissait avec les molécules de la partie supérieure de la solution, tandis que la partie inférieure de la solution demeurait intacte.

On a alors ajouté le gaz HCl sur la solution refroidie à - 60°C dans une enceinte à réaction afin que la surface de contact soit suffisamment grande. Après agitation et réchauffement de la solution, les différents spectres enregistrés indiquaient des résultats reproductibles.

C.2 - Résultats

C.2.1 - Etude par R.M.N. (^{1}H)

Les spectres R.M.N. (^{1}H) ont été enregistrés dans le toluène d_8 à - 40°C afin d'éviter l'évolution des solutions réductrices. Les attributions des signaux R.M.N. sont présentées sur les figures 6.a et 6.b.

A droite du TMS on n'observe pas de signaux qui pourraient provenir d'hydrures métalliques. La formation de liaisons M-H semble en effet peu probable dans un système où le plus bas état d'oxydation du métal est le titane (II). Dans la région des aromatiques se trouvent les signaux de résonance du naphtalène (δ = 7,42 et 7,78 ppm). Il existe des différences entre les solutions en présence et en absence de N_2.

En présence d'azote les raies des CH_3 sont beaucoup plus larges (7 et 10 HCl) et on observe un signal à gauche du CH (7 et 10 HCl, δ = 5,0 ppm). On sait que les positions des raies de résonance des amines sont très variables, mais se situent généralement entre 1 et 10 ppm. Il est donc possible

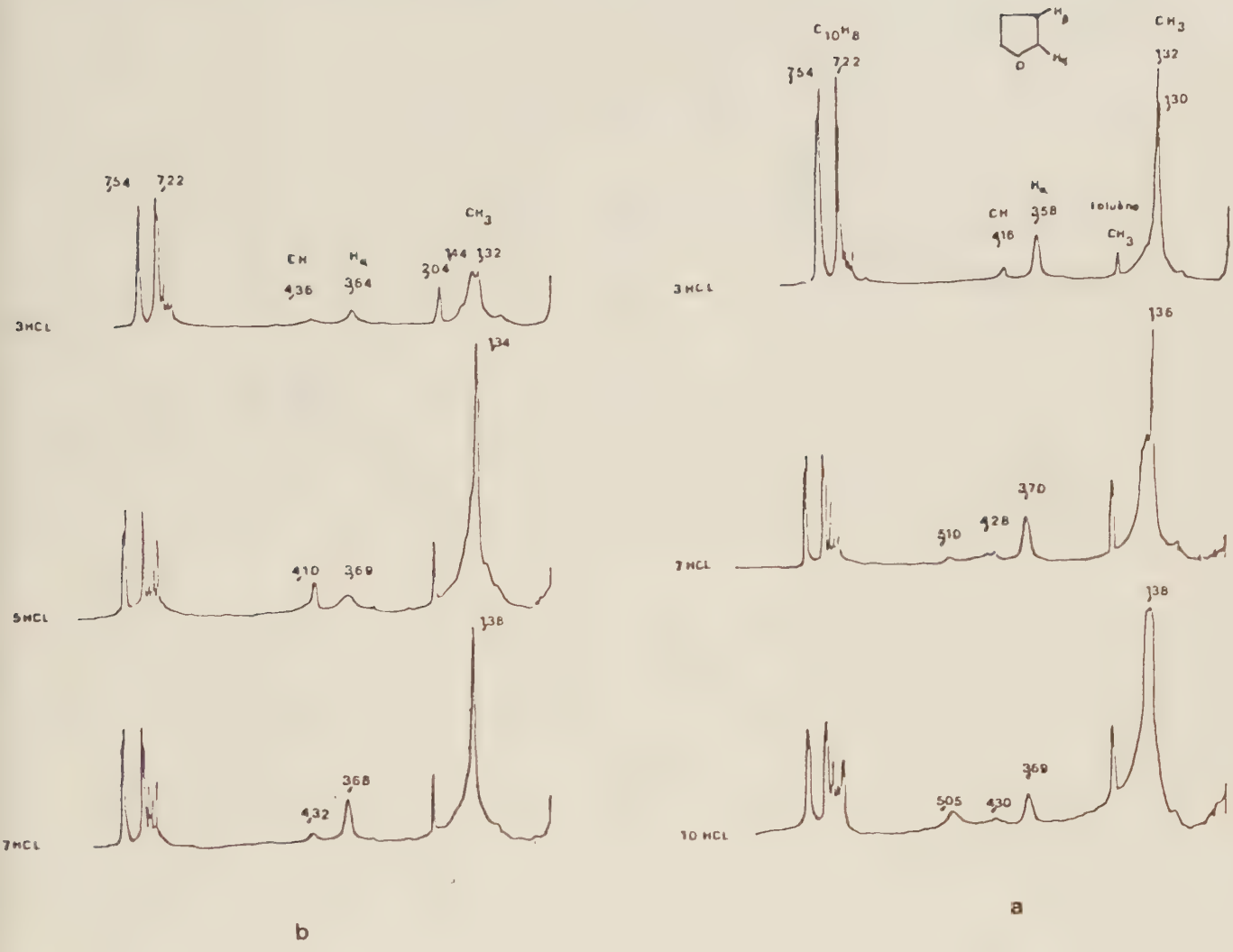


Figure 6 - Spectres R.M.N. (^1H) enregistrés à - 40°C dans le toluène d_8 : évolution f (nombre de HCl ajoutés).

a : $Ti(IV)(OC_3H_7)_4$ + 5 équivalents réducteurs Np^-Li^+ en présence de N_2 + n HCl.

b : $Ti(IV)(OC_3H_7)_4$ + 5 équivalents réducteurs Np^-Li^+ en absence de N_2 + n HCl.

qu'en présence de N_2 les signaux dus aux hydrures azotés soient cachés sous le massif des CH_3.

On a dû alors procéder aux modifications suivantes :

1 - Afin de pouvoir mieux observer les signaux des CH_3 et CH, les spectres R.M.N. (^1H) de ces mêmes solutions ont été enregistrés dans le THF d_8 qui permet une meilleure homogénéité.

2 - Les difficultés d'observations des raies de résonance des hydrures azotés, précurseurs de N_2H_4 et NH_3 ont été surmontées en utilisant des réactifs totalement deutérés ($C_{10}D_8$, $Ti(OR)_4$ deutéré (synthèse : cf. Chapitre II, § B.5).

1) Les spectres enregistrés dans le THF d_8 en absence de N_2 évoluent en fonction du nombre de protons ajoutés dans le milieu (figure 7). Le spectre 7 correspondant à OHCl montre très nettement qu'il y a 2 doublets à 1,00 ppm et 1,12 ppm dus à l'existence de deux types de CH_3 (J = 5,50 Hz), ce qui confirme l'éjection des ligands alcoxydes à ce stade de la réduction, avec formation de LiOR. Il existe deux quadruplets à 4,00 ppm (figure 7 : agrandissements) qui proviennent de deux types de CH en interaction avec les deux doublets de CH_3. L'addition de HCl en quantité croissante a pour effet de diminuer le doublet des CH_3 situé à bas champ (δ = 1,12 ppm) et corrélativement nous observons une structure de quadruplet pour le CH (J = 5,50 Hz).

Les spectres R.M.N. (^1H) de ces solutions réductrices en présence de N_2 sont identiques jusqu'à 5 HCl.

Le spectre R.M.N. (^1H) d'une solution réductrice contenant de l'azote et protonée par un excès de HCl, indique que les groupements CH_3 (δ = 1,15 ppm) et CH (δ = 4,00 ppm) diffèrent en position des CH_3 (δ = 1,08 ppm) et CH (δ = 3,80 ppm) de l'alcool isopropylique. On n'observe pas non plus le signal

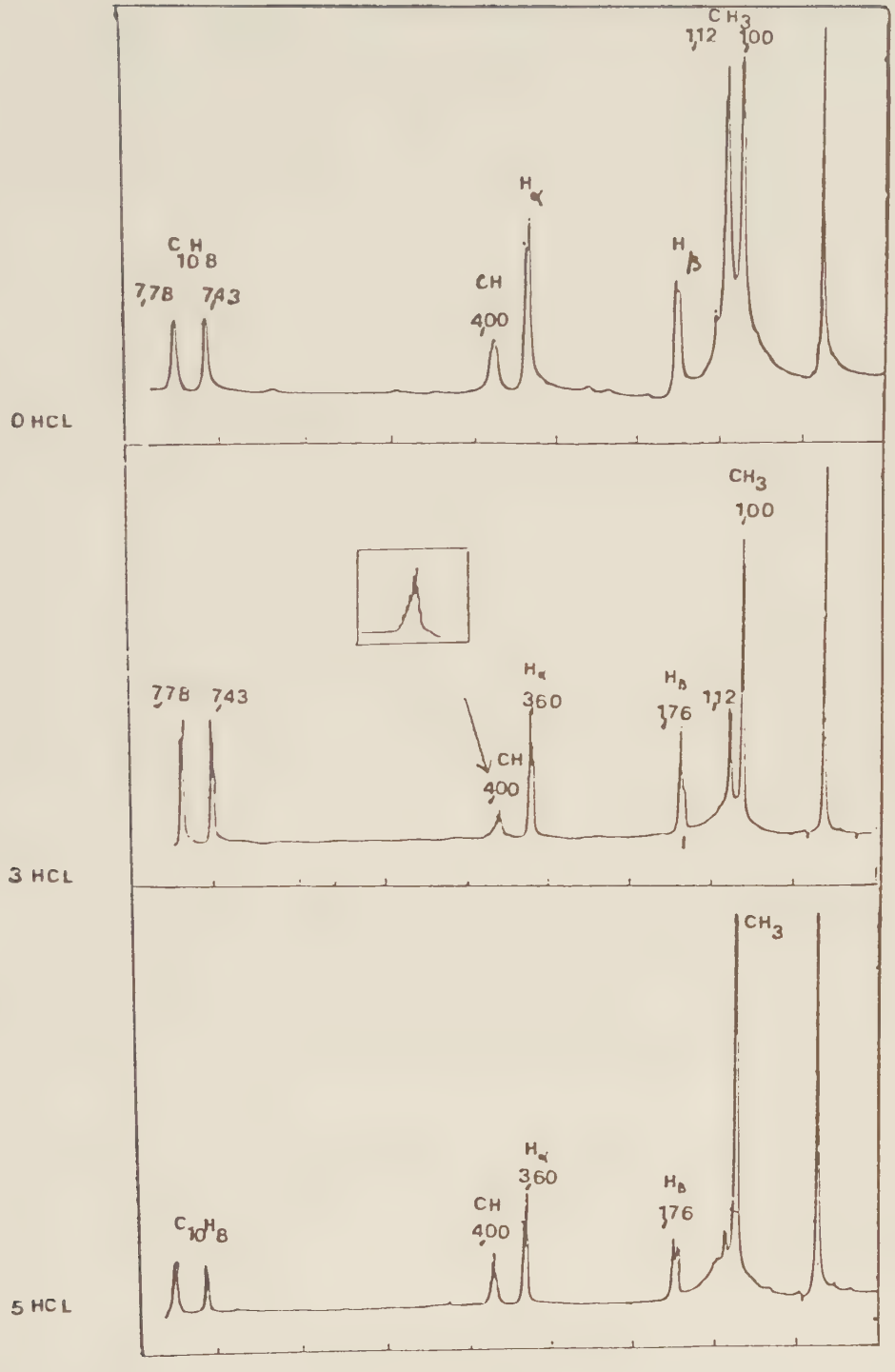


Figure 7 - Spectres R.M.N. (^{1}H) à 250 MHz des solutions réductrices (Np^-/Ti = 5) après protonation dans le THF d_8 à - 40°C.

du proton OH à 3,46 ppm. Au moment de la protonation, si les Cl remplaçaient les alcoxydes on devrait observer un spectre R.M.N. dont les positions des groupements CH_3 etCH seraient modifiées, tandis qu'ici leur position correspond à celle des groupements de l'alcoxyde de titane (IV). La possibilité de régénérer l'alcoxyde de titane (IV) sans formation d'alcool isopropylique et de $TiCl_4$ montre l'intérêt de ce système qui peut ainsi être "recyclé".

L'absence d'alcool isopropylique libre rend possible l'observation des signaux provenant d'amines à condition toutefois d'utiliser des réactifs totalement deutérés. En effet, on sait que les hydrogènes des groupes hydroxyles peuvent s'échanger très facilement avec les protons d'autres amines.

2) Les spectres R.M.N. (^1H) des solutions réductrices d'isopropoxyde de titane (IV) deutéré dans le THF d_8 en présence de naphtalène deutéré (5 équivalents réducteurs) sont représentés sur les figures 8. Pour plus de clarté, les signaux de résonance dus au solvant (THF d_8 : pureté isotopique 98 %) ont été supprimés (H_α : 3,60 ppm et H_β : 1,72 ppm).

En comparant les spectres des solutions réductrices en présence et en absence d'azote, on observe des différences nettes dues à la présence de plusieurs signaux qui apparaissent et qui évolulent en fonction de la quantité de HCl ajouté.

On propose ici quelques attributions de ces signaux, mais on discutera plus en détail de leur identification et de l'interprétation possible de ces résultats dans le paragraphe C.3.

En absence d'azote, on observe deux signaux dans le rapport 1/1 à 1,26 ppm et 2,64 ppm par rapport au TMS qui demeurent tous deux constants en intensité pendant l'étape de protonation (de 1 jusqu'à 14 HCl). Il semble donc que l'on puisse exclure la possibilité que ces signaux proviennent de produits de réaction, et en particulier de complexes aminés protonés.

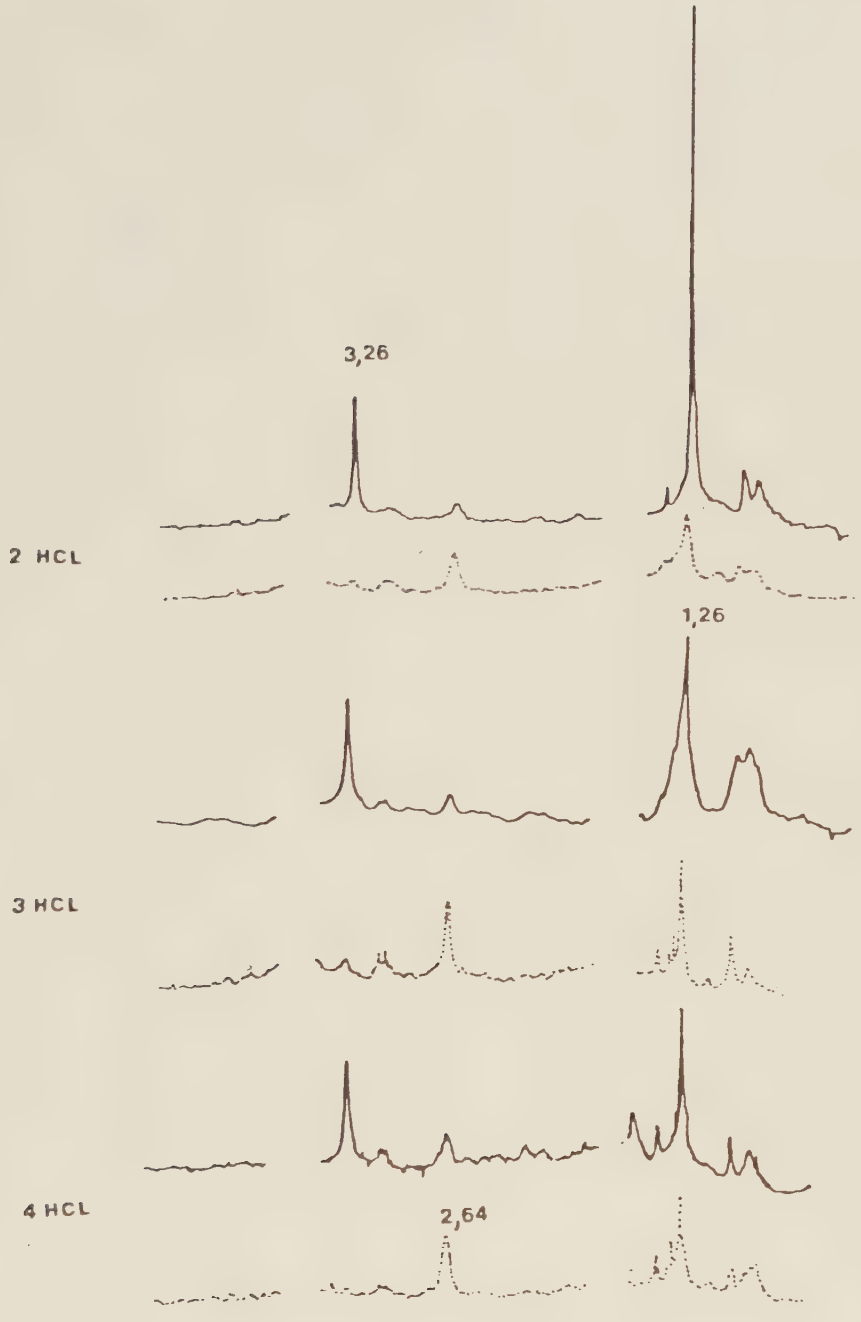


Figure 8.a - Spectres R.M.N. (^1H) enregistrés à 250 MHz des solutions réductrices en absence de N_2 (----) et en présence de N_2 (——) en fonction du nombre de HCl ajoutés.
. Ti(IV)$(OR)_4$ deutéré.
. $C_{10}H_8$ deutéré.
. Solvant THF d_8.

Figure 8.b

Figure 8.c

En présence d'azote, le signal à bas champ (2,64 ppm) est déplacé (δ = 3,26 ppm) tandis que le signal à haut champ ne varie pas en position. On suggère que ces deux signaux pourraient provenir des protons du THF demeuré comme ligand pendant la réduction. Seul le signal à bas champ est déplacé car les protons au voisinage de l'oxygène sont influencés par la présence du diazote. L'absence d'échange entre les formes libres et liées du THF peut s'expliquer par le fait que nous avons dû procéder à plusieurs distillations sous vide du THF avant de le remplacer par du THF d_8 de telle sorte que le THF qui demeure est fortement coordonné au complexe métallique et ne peut s'échanger avec les molécules de solvant.

En absence de N_2 on observe, à partir de 8HCl, un signal très fin et très étroit (δ = 4,50 ppm) qui suggère des phénomènes d'échange et qui croît en intensité avec le nombre de HCl ajoutés. Si l'on suppose qu'à partir de 8HCl, la totalité des électrons présents en excès sous la forme de Np^-Li^+ a été neutralisée (cf. § C.4) et que la réaction d'oxydation du titane (III) ou titane (IV) est lente (cf. § C.4), le gaz HCl commence à être en excès. Le signal à 4,50 ppm ne correspond pas à celui de HCl libre en solution (δ = 5,40 ppm) ni à celui du OH libre en solution (δ = 3,46 ppm). Il est possible qu'un peu d'alcool isopropylique se soit formé par la réaction de HCl sur l'alcoxyde de titane. Le signal observé proviendrait alors du proton du OH (fraction des molécules non deutérées, c'est-à-dire 3 ou 4 %) en échange avec le proton de HCl. En présence de N_2 nous n'observons pas ce signal car HCl ajouté dans le milieu est utilisé pour la protonation du complexe métallurgique diazoté.

Par contre, en présence de N_2 nous observons les signaux de résonance suivants :

1 - Un signal très fin à 0,84 ppm qui croît en intensité et devient maximum à 5 HCl.

2 - Puis de 6 HCl à 9 HCl un massif large dont l'intensité est maximale à 9 HCl et qui est situé à 1,05 ppm.

3 - Enfin, à partir de 7 HCl commence à apparaître un signal un peu étroit (δ = 4,05 ppm) qui augmente en intensité avec le nombre de HCl ajoutés. Puis ce signal s'élargit tout en étant déplacé (δ = 4,60 ppm).

Nous attribuons ces raies de résonance aux complexes diazotés protonés qui, compte tenu des faibles quantités d'agents protonant ajoutés, sont les précurseurs de NH_3 et de N_2H_4. On remarque que ces signaux se trouvent effectivement dans la région des CH_3 ($\sim$1,20 ppm) et des CH (4,40 ppm), confirmant donc q'uils ne pouvaient être observés qu'à partir de complexes d'alcoxydes de titane deutéré. Ces expériences permettent donc d'observer pour la première fois ces complexes intermédiaires qui, en présence d'un excès de HCl vont donner NH_3 et N_2H_4 (cf. § C.2.4).

Bien que les complexes formés dans l'étape de protonation soient souvent en faible concentration, ce qui nécessite des accumulations pour l'enregistrement des spectres, ils sont néanmoins formés directement à partir de la solution initiale.

C.2.2 - Etude par R.P.E.

Le problème du changement d'état d'oxydation du métal au moment de la protonation est important. Dans la plupart des cas les agents protonants sont ajoutés en grand excès, ce qui rend impossible toute observation d'états d'oxydation intermédiaires. C'est ainsi que dans le cas des complexes de Mo(O) et de W(O) le changement d'état d'oxydation du métal directement du degré (O) au degré 6 semble hautement improbable et implique le passage par des états d'oxydation intermédiaires.

Nous avons pu suivre par R.P.E. la protonation progressive de la solution d'isopropoxyde de titane réduit (Np^-/Ti = 5) en présence et en absence d'azote par addition de quantités

stoechiométriques de gaz HCl jusqu'à 25 équivalents, valeur à partir de laquelle on ne constate plus d'évolution de la solution, mais seulement des précipités importants de $NH_4^+Cl^-$ et $N_2H_5^+Cl^-$ dont on a déterminé ensuite les rendements (cf. § C.2.4).

Les spetres à partir desquels nous avons pu obtenir un certain nombre de renseignements qualitatifs sont représentés sur les figures 9.a et 9.b. Nous remarquons que :

1) Dès les premières additions de HCl le signal dû à l'anion naphtalénure (g = 2,003) disparaît. La première réaction est donc la réaction de neutralisation des électrons en excès dans le milieu :

$$Np^-Li^+ + HCl \longrightarrow NpH^\cdot + LiCl \qquad (1)$$

$NpH^\cdot$ est une espèce radicalaire à très courte durée de vie qui ne peut être observé dans nos conditions.

Les deux réactions biradicalaires suivantes sont alors possibles :

$$NpH^\cdot + NpH^\cdot \longrightarrow 2Np + H_2 \qquad (2)$$

$$NpH^\cdot + NpH^\cdot \longrightarrow NpH_2 + Np \qquad (3)$$

Tandis qu'en absence de N_2 la totalité des électrons a disparu après l'addition de 7HCl (figure 9.a), par contre en présence de N_2 tous les électrons sont déjà neutralisés à 4HCl (figure 9.b). Ce résultat confirme que la proportion de naphtalénure libre en solution en absence de N_2 est plus importante ($2Np^-$ libre par titane au lieu de 1,5 Np^- libre en présence de N_2).

2) En absence de N_2, nous observons (figure 9.a) en même temps que la disparition des électrons, l'apparition de plusieurs

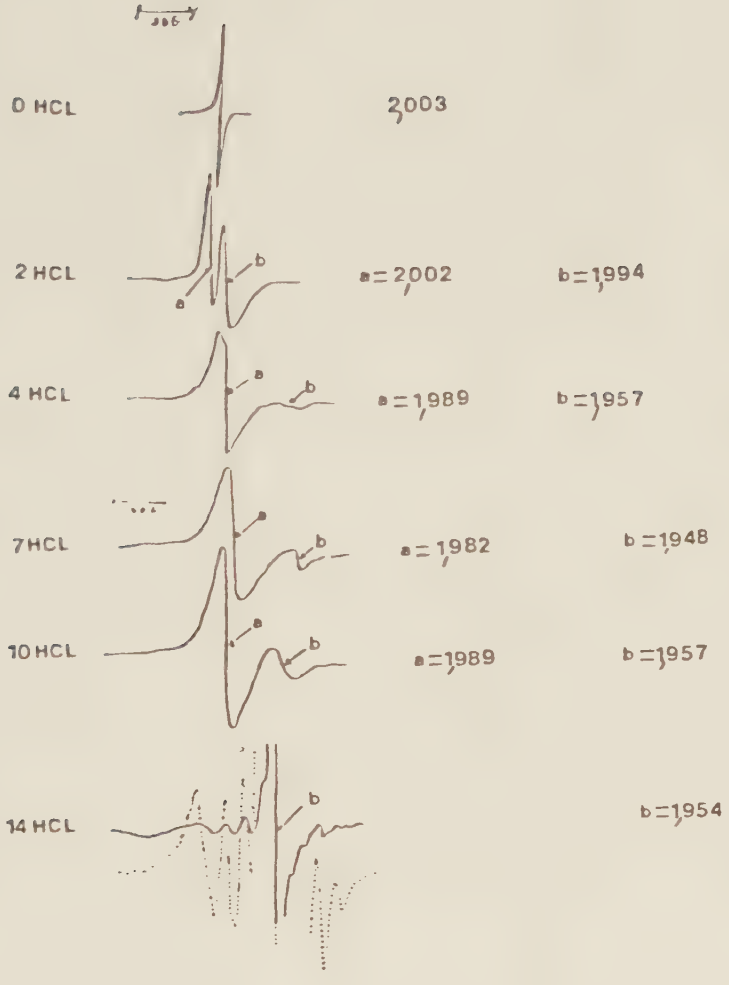


Figure 9.a - Spectres R.P.E. des solutions réductrices en absence de N_2 et en fonction du nombre de HCl ajoutés.
Solvant : THF.
Température ambiante.
---- : en pointillé signal amplifié.

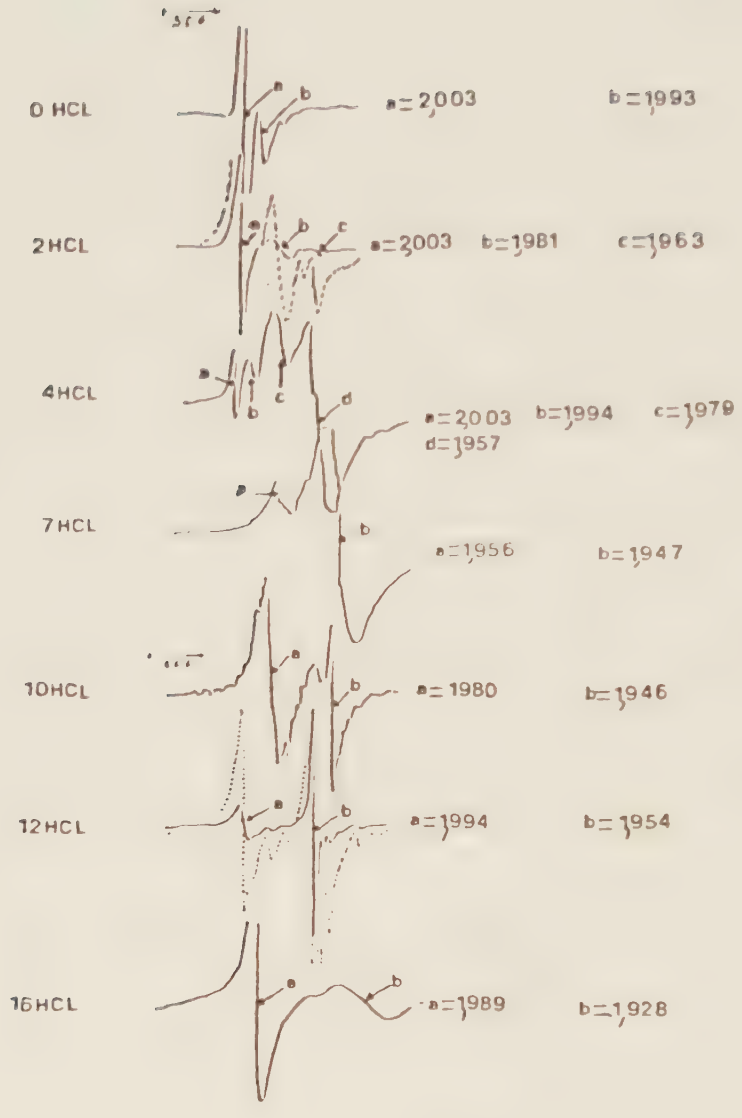


Figure 9.b - Spectres R.P.E. des solutions réductrices en présence de N_2 et en fonction du nombre de HCl ajoutés.
Solvant : THF.
Température ambiante.
---- : en pointillé, signal amplifié.

signaux, de valeurs g comprises entre 1,980 et 1,946 que nous attribuons à différents complexes de titane (III) en équilibre et de concentrations variables. Les signaux de valeurs de g élevées (g = 1,980 à 10 HCl et g = 1,994 à 12 HCl) pourraient provenir de complexes monomères de titane (III) (cf. Chapitre III, § B.2.3.) tandis que les signaux de g faibles (g = 1,946 à 10 HCl) pourraient être attribués à des complexes dimères. En particulier, pour 12 HCl on observe un signal intense à g = 1,954 dont on peut remarquer la structure hyperfine due aux deux isotopes du titane de spins nucléaires I = 5/2 et I = 7/2. Ce signal correspondrait à un complexe de titane (III) de structure bien définie. Il disparaît ensuite et à partir de 16 HCl on n'observe plus de signaux provenant du titane (III).

3) En présence de N_2, à la réaction de neutralisation des électrons par HCl (réaction 1) se superpose la réaction d'oxydation du titane (II) en titane (III). Par contre, il apparaît moins de signaux variés provenant d'espèces paramagnétiques de titane (III). On observe uniquement un signal assez intense à g = 1,989 et un signal très faible à g = 1,952 qui augmentent avec le nombre de HCl ajoutés (4 → 10 HCl). Puis à 14 HCl le signal à g = 1,989 disparaît pour laisser la place à un signal de g = 1,954 (figure 9.b), de structure hyperfine (A = 17,4 gauss) correspondant probablement à un complexe de titane (III) de structure bien définie.

En résumée, les spectres R.P.E. indiquent, qu'en présence ou en absence de N_2, la réaction de neutralisation des électrons libres en solution par HCl se produit, et de façon concomittante la réaction d'oxydation du titane (II) en titane (III). Ces résultats indiquent le passage, au moment de la protonation du complexe, par un stade paramagnétique de titane (III). Ces expériences montrent également que la réaction est loin d'être terminée après l'addition dans le milieu de 6 HCl et que l'oxydation du titane (II) en titane (III) nécessite un excès de HCl.

C.2.3 - Etude par spectroscopie d'absorption

Après protonation, les solutions réductrices en présence de N_2 se caractérisent par une plus grande solubilité et des colorations bleues violettes (entre 4 et 10 HCl) analogues à celles observées en présence de certains complexes hydrazines de titane (cf. Chapitre III, § B.3). Par contre, en absence de N_2 les solutions sont marrons (de 1 à 12 HCl) avant de devenir bleutées (entre 16 HCl et 20 HCl) et sont beaucoup moins solubles. Les spectres d'absorption sont représentés sur les figures 10.a, 10.b et 10.c avec des échelles de densité optique arbitraires. Les spectres des figures 10.b et 10.c ont été normalisés. Précisons qu'il n'existe évidemment aucune donnée dans la littérature permettant d'identifier les espèces qui absorbent. Nous allons donc essayer d'établir une comparaison qualitative avec les spectres d'absorption que l'on a précédemment observés (cf. Chapitre III).

En absence de N_2 nous observons initialement (figure 10.a) le spectre d'absorption de Np^-Li^+ en excès (cf. Chapitre III, figure 1) qui décroît peu à peu tandis qu'à partir de 7 HCl apparaît, vers 400 nm, une absorption qui, peu à peu, augmente avec le nombre de HCl ajoutés tout en se déplaçant vers les grandes longueurs d'onde. Cette absorption est maximale (λ_{max} = 420 nm) pour 12 HCl. Bien qu'il n'y ait pas nécessairement de correspondance entre le complexe qui absorbe à 420 nm et le spectre hyperfin observé par R.P.E. pour 12 HCl, on serait tenté d'attribuer au complexe de titane (III) de structure bien défini et caractérisé par la valeur de g de 1,954, l'absorption à 420 nm. Toutefois cette valeur ne correspond pas aux absorptions de la plupart des complexes de titane (III), qui se situent généralement entre 620 et 720 nm. A partir de 14 HCl, ce maximum décroît pour laisser la place à deux absorptions à 480 nm et 630 nm qui correspondraient à deux complexes de titane en équilibre : en effet, l'addition de quantités croissantes de HCl entraîne la diminution de l'absorption à 480 nm au profit de celle à 630 nm qui demeure seule à 24 HCl qui correspondrait

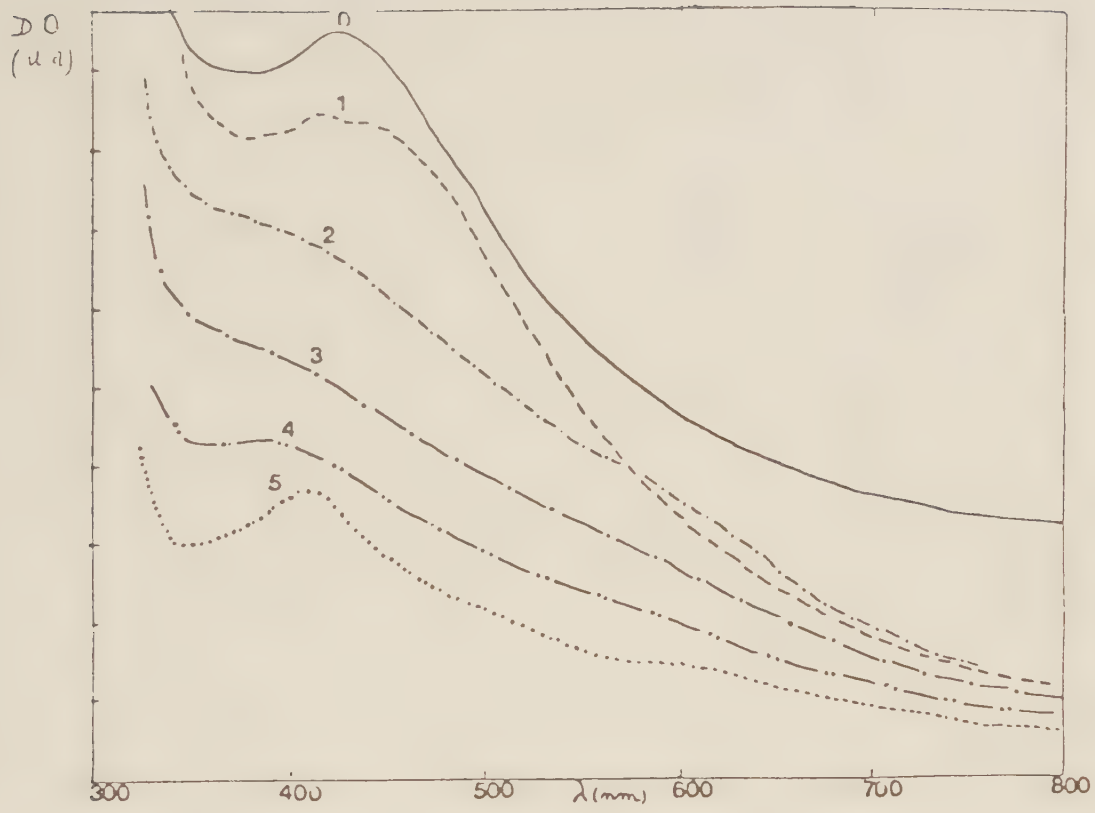


Figure 10.a - Spectres d'absorption des solutions de $Ti(OR)_4$ deutéré + 5 équivalents réducteurs de Np^-Li^+ deutéré dans THF d_8 après protonation par HCl. Référence : THF d_8 (1 = 1 mm).

0 : 0 HCl
1 : 2 HCl
2 : 4 HCl
3 : 6 HCl
4 : 7 HCl
5 : 9 HCl

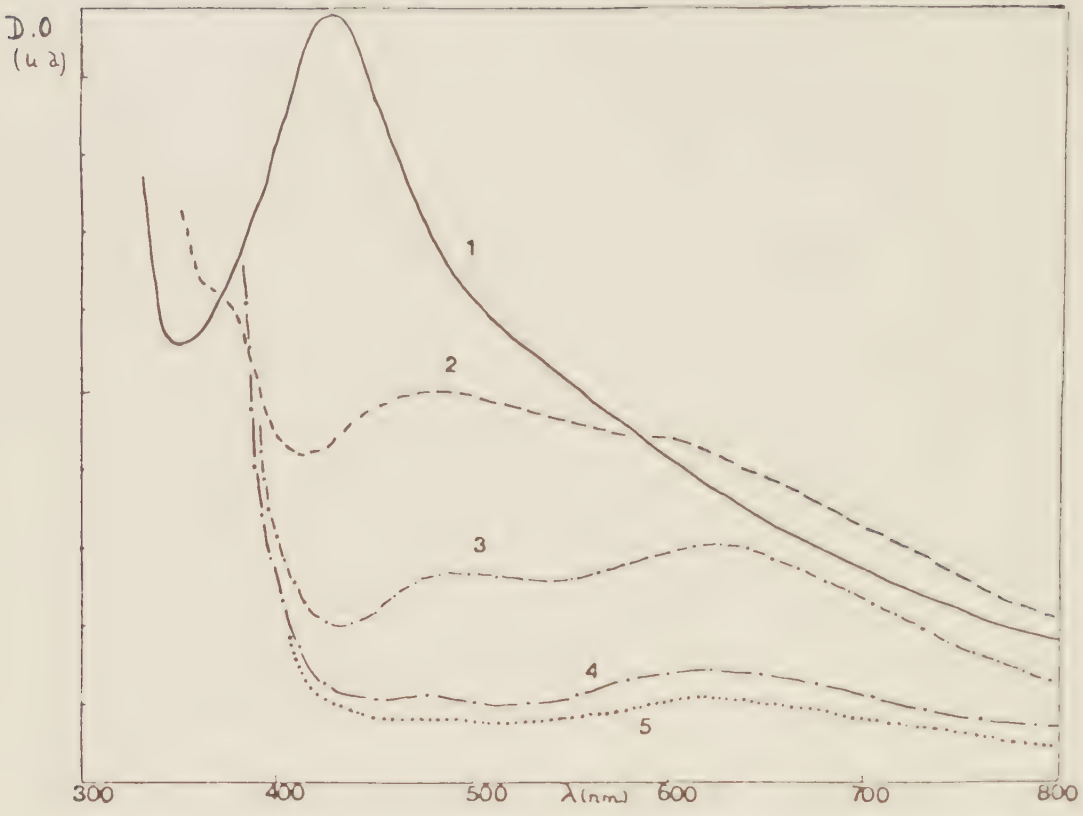


Figure 10.b - Spectres d'absorption des solutions de $Ti(OR)_4$ deutéré + 5 équivalents réducteurs de Np^-Li^+ deutéré d_8 après protonation par HCl.
Référence : THF d_8 (1 = 1 mm).

1 : 12 HCl
2 : 14 HCl
3 : 16 HCl
4 : 20 HCl (x 4)
5 : 24 HCl (x 4)

Tous les spectres sont normalisés.

bien à un complexe d'alcoolate de titane (III) (cf. Chapitre III, Tableau III). On remarque que cette absorption est très lente à décroître, même avec un excès de HCl, ce qui signifie que l'oxydation de Ti(II) en Ti(IV) par HCl se fait difficilement.

En présence de N_2, figure 10.c, nous observons également la disparition du réducteur en excès, puis à partir de 4 HCl apparaît une absorption avec un maximum à 560 nm que nous n'observons pas en absence de N_2 et, par conséquent, caractéristique d'un complexe diazoté partiellement protoné (figure 10.c). Ce complexe présente par sa couleur et son spectre d'absorption des analogies avec le complexe hydraziné de titane (III), de couleur violette et qui absorbe à 525 nm et 380 nm. Puis à partir de 7 HCl le maximum à 560 nm commence à décroître tandis qu'apparaît vers 400 nm une autre absorption qui devient maximale pour 14 HCl. De même en R.P.E. nous observons un signal présentant une structure hyperfine (A = 17,4 gauss et g = 1,954). Il semble que nous puissions déduire de ces observations qu'il y a formation d'un complexe intermédiaire de titane (III), de structure bien définie, paramagnétique (g = 1,954), absorbant à λ_{max} = 420 nm mais qui existe en présence et en absence de N_2 et ne provient donc pas d'espèces diazotés partiellement protonées. Puis à 16,5 HCl cette bande a totalement disparu et nous observons un spectre d'absorption unique avec un maximum à λ = 550 nm et que nous attribuons à un complexe de titane (III) (figure 10.c). Nous remarquons un comportement différent des solutions sous azote (figure 10.b, n° 3 et 4). De plus, pour 20 HCl il n'y a plus d'absorption dans le visible, ce qui indique que l'oxydation de Ti (III) en Ti (IV) par HCl est plus facile en présence d'azote. Bien que nous ne puissions pas observer d'absorptions dans le domaine U.V. à cause des transitions intenses du naphtalène, il semble que nous puissions exclure la formation de $TiCl_4$ qui forme un complexe de couleur jaune intense avec le THF ($TiCl_4$.2 THF) absorbant dans le visible. Il s'agit donc très probablement du spectre de $Ti(OR)_4$ qui ne présente pas de bandes d'absorption dans le domaine visible (cf. Chapitre III, Tableau II).

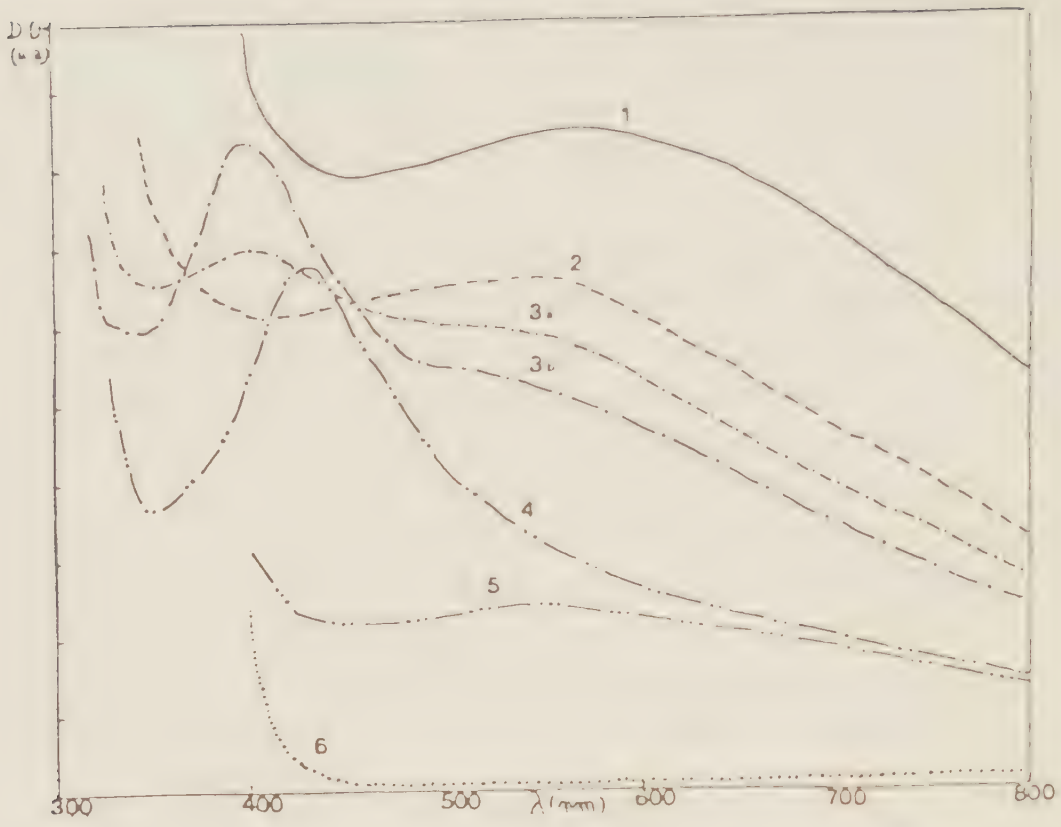


Figure 10.c - Spectres d'absorption des solutions de $Ti(OR)_4$ deutéré + N_2 + 5 équivalents réducteurs de Np^-Li^+ deutéré dans THF d_8 après protonation par HCl.
Référence : THF d_8 (l = 1 mm)

1 : 4 HCl
2 : 7 HCl
3a : 9 HCl après t = 1 h de réaction
3b : 9 HCl après t = 24 h de réaction
4 : 14 HCl
5 : 16,5 HCl
6 : 20 HCl

Tous les spectres sont normalisés.

C.2.4 - Analyse des produits stables

L'éclaircissement des mécanismes réactionnels est basé non seulement sur la mise en évidence des espèces intermédiaires mais également sur l'analyse des produits stables, ce qui permet d'établir le bilan.

a - Analyse et mesure des gaz à l'étape de protonation

Quelles que soient les quantités d'agent protonant ajoutés à basse température sous la forme du gaz HCl sur les solutions réductrices contenant de l'azote, il ne se forme absolument pas de gaz N_2 à la protonation, même après des temps de réaction relativement longs (30 à 40 minutes). Ce résultat est important car il signifie que la totalité du diazote fixé sur le complexe métallique de titane (II) est réduit de façon irréversible par transfert électronique du métal, contrairement à certains complexes de titane / 7, 8 / qui libèrent un diazote à la protonation. Ce comportement diffère également des complexes mononucléaires de M(O) ou de W(O) qui fixent deux diazotes par centre métallique mais peuvent libérer un diazote à la protonation / 9 /. Le système de Van TAMELEN / 10 / est donc un système très efficace.

De plus, l'absence de N_2 à l'étape de protonation indique qu'il ne se forme comme intermédiaire le diimide N_2H_2 libre connu pour se décomposer ou se dismuter selon les réactions suivantes :

$$N_2H_2 \rightarrow N_2 + H_2 \quad \text{(a) : décomposition}$$

$$N_2H_2 \rightarrow \frac{1}{2} N_2 + \frac{1}{2} N_2H_4 \quad \text{(b) : dismutation}$$

On a par contre très peu de données sur sa réactivité en présence de métaux de transition, excepté qu'il peut être décomposé catalytiquement en milieu basique / 11 / :

$$2\ \left[(OC)_5Cr\right]_2\ N_2H_2 + 2THF \xrightarrow[\text{21°C ; 0,05 moles de } NaOCH_3]{THF/CH_3OH} N_2 + 2(CO)_5Cr\ THF + \left[(CO)_5Cr\right]_2 N_2H_4$$

Ces résultats sont en accord avec le fait que l'on n'observe pas (figure 8) de raies de résonance à bas champs, la caractéristique des protons du diimide étant de résonner entre 10 et 16 ppm (cf. Tableau I).

TABLEAU I

Complexe	$\delta\ (NH)_{ppm}$/TMS	Référence
$\left[(C_5H_5)Mn(CO)_2\right]_2\ N_2H_2$	14,30	/ 11 /
$\left[(OC)_5Cr\right]_2\ N_2H_2$	16,20	"
$\left[(OC)_5Mn\right]_2\ N_2H_2$	16,50	"
$\left[(OC)_5W\right]_2\ N_2H_2$	16,40	"

On peut donc exclure la possibilité que le diimide libre ou coordonné puisse être formé comme espèce intermédiaire dans le système de VAN TAMELEN / 10 /.

A l'étape de protonation nous avons mesuré des quantités importantes d'hydrogène, à la fois en présence en en absence d'azote (figure 11). La figure 11 indique que la quantité de H_2

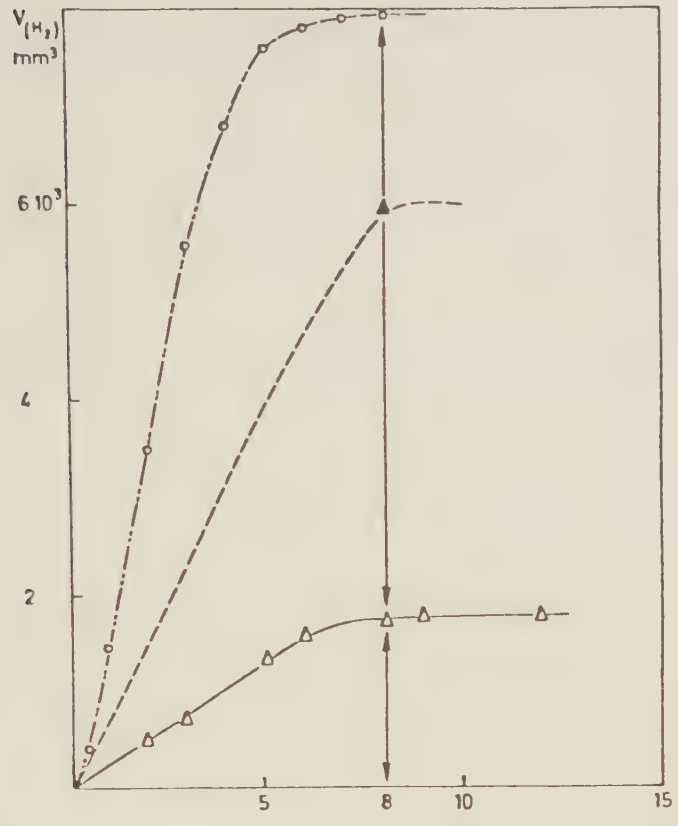


Figure 11 - $V(H_2)$ en fonction du nombre de HCl ajoutés.

Valeurs expérim. o : 5 équivalents réducteurs Np^-Li^+
▲ : 5 équivalents réducteurs $Np^-Li^+ + N_2$.

Valeur calculée ▲ : 5 équivalents réducteurs $Np^-Li^+ + N_2$.

dégagé augmente avec le nombre de HCl ajoutés jusqu'à 8 HCl, valeur à partir de laquelle la quantité de H_2 est constante. On remarque que les volumes de H_2 dégagés sont beaucoup plus importants dans le cas des solutions réductrices ne contenant pas d'azote. Dans ce cas on a montré que la réduction totale du complexe de titane (IV) en un complexe de titane (II), sous forme monomère et dimère, nécessite l'apport de 3 Np^-/Ti et par conséquent il doitrester en solution l'équivalent de 4 Np^- libre par complexe bimétallique de titane (II). A l'étape de protonation, les spectres RMN (^1H) (figure 7) indiquent uniquement la présence de naphtalène (δ = 7,44 et 7,80 ppm). De plus, la valeur expérimentale du volume de H_2 dégagé correspond exactement à la

valeur calculée à partir des réactions (1) et (2), après détermination de la concentration de naphtalénure n'ayant pas réagi :

$$LiNp + HCl \longrightarrow NpH^{\cdot} + LiCl \qquad (1)$$

$$NpH^{\cdot} + NpH^{\cdot} \longrightarrow 2Np + H_2 \qquad (2)$$

Par conséquent, la réaction de recombinaison biradicalaire (3) peut être exclue :

$$NpH^{\cdot} + NpH^{\cdot} \longrightarrow Np + NpH_2 \qquad (3)$$

Par contre, en présence de N_2, il ne reste que l'équivalent de 3 naphtalénures par complexe bimétallique diazoté. En supposant que la totalité du réducteur réagit avec HCl pour donner H_2 selon les réactions (1) et (2), nous obtenons un volume calcule de H_2 (cf. figure 11) nettement supérieur à la valeur expérimentale que nous avons obtenue. Nous pouvons en déduire que la différence entre la valeur calculée et expérimentale correspond aux hydrogènes qui ont attaqué et protoné le complexe diazoté. La valeur expérimentale du volume d'hydrogène correspond à la neutralisation d'un équivalent réducteur Np^- selon les réactions (1) et (2), les deux autres naphtalénures devant attaquer le complexe diazoté sous une forme que l'on précisera plus loin.

b - Rendements en NH_3 et N_2H_4

Les dosages chimiques que l'on a effectués indiquent que la totalité du diazoté fixé est réduit en NH_3 avec un rendement de 87 % (0,87 mole de NH_3/mole de titane) et en N_2H_4 avec un rendement de 12 % après protonation par un excès de gaz HCl. On obtient, aux erreurs expérimentales près, le bilan suivant en produits azotés :

$$N_2 \longrightarrow (2 \times 0{,}87)\ NH_3 + 0{,}12\ N_2H_4$$

Ce bilan indique que le diazote réduit est totalement transformé en NH_3 et N_2H_4 et qu'il ne se forma pas d'autres amines. Soulignons que l'obtention de rendements élevés "facilitent" l'étude de mécanismes réactionnels dans la mesure où il ne se forme pas dans le milieu de réactions "parasites".

Le rendement en NH_3 proche de 1 (0,87 moles de NH_3/mole de titane) confirme l'existence d'un complexe binucléaire.

Dans le paragraphe précédent on a supposé que la différence entre la valeur calculée et la valeur expérimentale du volume de H_2 dégagé dans les solutions réductrices ayant fixé le diazote correspondait aux hydrogènes capables de protoner le complexe diazoté. Vyons si cette hypothèse est compatible avec les rendements en NH_3 et N_2H_4.

$NH_3/M = 2/3\ (a-b)$ si $N_2 \rightarrow NH_3$ avec un rendement de 100 %

$N_2H_4/M = 1/2\ (a-b)$ si $N_2 \rightarrow N_2H_4$ " " "

avec :

$\begin{cases} a = H_2/M \text{ en absence de } N_2 \\ b = H_{2\ \text{calculé}}/M - H_{2\ \text{exp}}/M \text{ en présence de } N_2. \end{cases}$

Ici la valeur expérimentale de : $NH_3/M + N_2H_4/M$ est de $0,87 \pm 0,06 = 0,93$. Elle est en bon accord, aux erreurs expérimentales près, avec la valeur calculée en se basant sur les mesures de volumes d'hydrogène :

$$2/3\ (a-b) \times R_1 + 1/2\ (a-b) \times R_2$$

avec $R_1 = 87\ \%$ et $R_2 = 12\ \%$.

Par conséquent, les valeurs trouvées des volumes de H_2 confirment l'hypothèse du paragraphe précédent, c'est-à-dire qu'en présence du diazote un équivalent réducteur Np^- est neutralisé par HCl pour donner H_2 (réactions 1 et 2) tandis que

diazoté sous la forme du radical NpH$^{\bullet}$ formé comme intermédiaire dans la réaction 1.

A la protonation en absence de N_2, on a exclusivement les réactions (1) et (2). Si l'on suppose que la totalité du HCl réagit avec l'anion naphtalénure, la réaction de neutralisation des électrons doit être terminée après l'addition de 4 HCl, compte tenu de l'existence en solution de 4 équivalents réducteurs Np^- libres par complexe bimétallique de titane (II). Or la figure 11 indique que ceci est seulement qu'après l'addition de 8 HCl que la réaction (2) est terminée. On en déduit donc que la moitié du HCl ajouté neutralise les électrons tandis que l'autre moitié oxyde le titane (II) en titane (III). Ceci est tout à fait en accord avec les résultats obtenus par R.P.E. et avec les spectres R.M.N. (^1H) (figure 8.c) qui indiquent qu'au-delà de 8 HCl le gaz commence à être en excès.

En présence de N_2 les réactions (2) et (4) sont en compétition :

$$NpH^{\bullet} + NpH^{\bullet} \longrightarrow 2\ Np + H_2 \qquad (2)$$

$$NpH^{\bullet} + \left\{\left[Ti(OR)_2\right]_2 N_2\right\} \rightarrow NH_3 + N_2H_4 \qquad (4)$$

pour les faibles valeurs de HCl jusqu'à 8 HCl. Au-delà de cette valeur la réaction (4) devient exclusive.

c - Rendements en N_2H_4 et NH_3 en fonction du rapport Np^-/Ti

Lors de l'hydrolyse des complexes de type $\left\{(Cp_2TiR)_2N_2\right\}$, VAN DER WEIJ et coll. / 13 / ont montré qu'en présence d'un excès de réducteur Na^+Np^-, il était possible d'obtenir davantage de NH_3 par rapport à N_2H_4. L'addition du chlorure de benzyle destiné à détruire l'excès de réducteur permet de retrouver N_2H_4 et NH_3 dont les rendements sont identiques à ceux obtenus sans excès de réducteur, reflétant donc fidèlement les réactions de réduction et de protonation du diazote. En effet, les auteurs / 13 /

pensent que des espèces telles que N_2H_2 et N_2H_4 formés dans l'hydrolyse de la solution sont ensuite réduites par des intermédiaires réactifs tels que le radical NpH$^{\cdot}$ ou l'anion radical $NpH^{-\cdot}$ formés lors de l'hydrolyse de Na^+Np^- par HCl/H_2O. Donc dans le système de VAN TAMELEN / 10 /, afin de savoir si le réducteur Np^-Li^+ pouvait avoir un rôle au moment de l'hydrolyse, nous avons étudié la variation des rendements en N_2H_4 et NH_3 en fonction du nombre d'équivalents réducteurs. Les analyses indiquent que les rendements sont indépendants du rapport Np^-/Ti de 3 jusqu'à 5 équivalents réducteurs (NH_3/M = 0,87 et N_2H_4/M = 0,06). Par conséquent, on peut exclure la possibilité que les produits formés lors de l'hydrolyse de l'excès de réducteur Li^+Np^- puisse convertir N_2H_4 ou d'autres espèces en NH_3 et les rendements obtenus ici reflètent donc fidèlement le mécanisme.

Par ailleurs, un problème qui se pose souvent lors de l'étude de tels systèmes est celui des nitrures, c'est-à-dire des composés avec une liaison métal-azote : M-N. On admet généralement qu'en présence d'un excès de réducteur le complexe diazoté initial serait converti en nitrure. Les électrons sont ajoutés sur le métal qui passe dans un état de valence très réduit et le transfert important de la densité électronique du métal vers le diazote renforce la liaison M-N au détriment de la liaison N-N qui se casse.

S'il existe des nitrures dans le système de VAN TAMELEN, on doit donc s'attendre à ce que le rendement en NH_3 augmente avec le nombre d'équivalents réducteurs ajoutés dans le système, ce qui est en contradiction avec les résultats expérimentaux. Nous avons alors été amenés à supposer soit que 90 % du complexe diazoté initial est présent sous forme de nitrure des 3 équivalents réducteurs, soit qu'ils ne se forment pas de nitrures dans ce système. Nous inclinons plutôt vers la deuxième hypothèse pour les deux raisons suivantes :

- L'existence de nitrures au début de la réduction n'est pas en mesure d'expliquer la formation de l'hydrazine (Li^+Np^- :

rendement= 12 % , Na^+Np^- : rendement ∿ 30 %) qui suppose l'existence de précurseurs avec des liaison N-N.

- La formation des nitrures nécessite des métaux de très bas états d'oxydation, ce qui n'est pas le cas ici, puisque le plus bas état d'oxydation du titane est le titane II (- 0,37 V) et que les électrons supplémentaires ne s'additionnent pas sur le complexe diazoté.

d - Rendements en N_2H_4 et NH_3 en fonction de la nature de l'agent protonant

Les études sur les complexes mononucléaires diazotés de Mo(O) et W(O) ont montré de façon claire l'influence de la nature des agents protonants sur les rendements en NH_3 et N_2H_4. De même l'hydrolyse des complexes binucléaires de type $\{(Cp_2TiR)_2N_2\}$ / 13 / varie selon les conditions : température, temps de réaction, ...

Nous avons montré (cf. Chapitre III) qu'en ce qui concerne la forme libre ou certaines formes complexées de l'hydrazine, les rendements pouvaient aussi dépendre de l'agent protonant : acide, neutre ou basique. Il semblait donc intéressant de savoir dans quelle mesure les rendements en N_2H_4 et NH_3 variaient selon la nature de l'agent protonant pour les complexes métalliques diazotés.

Et de façon surprenante les analyses chimiques indiquent que, quel que soit l'agent protonant employé : HCl dans l'éther, HCl dans l'eau, H_2SO_4 (2N), C_2H_5OH, H_2O + KOH (5.10^{-2} M), les rendements en NH_3 et N_2H_4 demeurent constants. Il s'agit là d'un résultat tout à fait nouveau par rapport aux complexes diazotés de CHATT et coll. ou de VAN DER WEIJ / 13 /. Ce ci semble indiquer qu'il s'agirait d'un mécanisme de protonation tout à fait différent.

C.3 - Interprétation des résultats

C.3.1 - Mécanisme possible de la protonation

Il semble donc que les rendements ne dépendent pas du remplacement des coligands autour de l'ion métallique par les anions des agents protonants, contrairement au cas des complexes diazotés de Mo(O) et W(O) où la réaction est déclenchée par le remplacement du coligand L par l'anion X^- de l'acide provoquant un transfert de charge du métal vers le diazote qui devient chargé négativement et peut ensuite être protoné.

Dans le cas de l'isopropoxyde de titane (II) fixé sur le diazote partiellement réduit, il y a éjection des ligands isopropoxydes pendant la réduction et, par conséquent, il ne peut pas y avoir de remplacement par des ligands anioniques qui ne sont pas de meilleurs donneurs π que les ligands alcoxydes eux-mêmes.

L'absence d'influence du type d'anion sur le rendement des produits stables permet de supposer que c'est toujours la même espèce qui attaque le complexe diazoté. Les spectres R.P.E. ont montré que dès les premières additions de HCl, le réducteur est neutralisé (1) :

$$HCl + NpLi \longrightarrow NpH^{\cdot} + HCl \qquad (1)$$

Il en serait de même pour les autres agents protonants :

$$NpLi + HX \longrightarrow LiX + NpH^{\cdot} \quad \text{où } X = Cl^-,\ SO_4^-,\ldots$$

On n'aurait donc pas une attaque directe du complexe diazoté par l'agent protonant comme dans le cas des complexes diazotés de M(O) et W(O), mais une attaque par le radical $NpH^{\cdot}$ pour former certains complexes diazotés partiellement protonés.

C.3.2 - Espèces intermédiaires

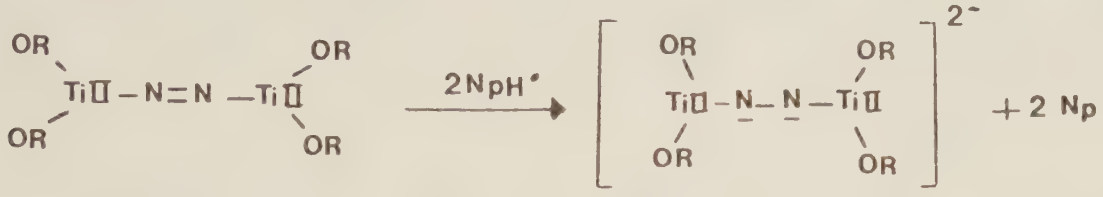
Nous avons essayé d'identifier les espèces intermédiaires susceptibles d'être présentes lors de la réduction du diazote en NH_3 par les complexes organométalliques du titane en comparant d'une part, les spectres R.M.N. (^1H) (figures 8.a, 8.b, 8.c) et les spectres d'absorption (figure 10.c) observés lors de l'addition de quantités croissantes de HCl avec ceux de l'hydrazine libre et coordonnée avec les différentes valences du titane, et d'autre part, la réactivité de ces complexes, en particulier l'influence des divers agents protonants sur les rendements de produits stables.

Nous avons pu établir que des espèces telles que le diimide N_2H_2, sous la forme libre ou coordonnée, N_2H_4 libre, N_2H_4 coordonnée avec le titane (IV) ne se trouvent pas comme intermédiaire sur le chemin réactionnel conduisant du diazote à NH_3.

En R.M.N. (^1H) nous observons (figure 8.b) un signal très étroit à 0,84 ppm qui croît en l'intensité jusqu'à 5 HCl, puis devient large et se déplace (δ = 1,05 ppm) entre 7 et 9 HCl avant de décroître ensuite totalement. Entre et 7 HCl le spectre d'absorption indique un maximum à 560 nm. Il semble exister des ressemblances avec le complexe d'hydrazine et de titane (III), de couleur violette, qui présente deux maxima d'absorption à 525 nm et 380 nm et un signal en R.M.N. à 0,56 ppm. L'hypothèse de ce complexe comme intermédiaire serait assez en accord avec les spectres R.P.E. qui indiquent la présence de titane (III) dès les premières additions de HCl. En R.M.N. (^1H) le signal étroit à 5 HCl suggère qu'il existe des phénomènes d'échange entre des complexes partiellement protonés.

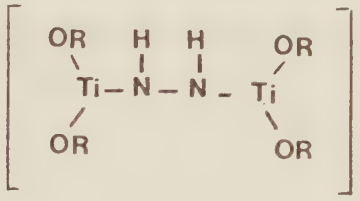
Nous proposons le mécanisme suivant :

On aurait d'abord une attaque radicalaire par NpH du complexe B selon :



B C

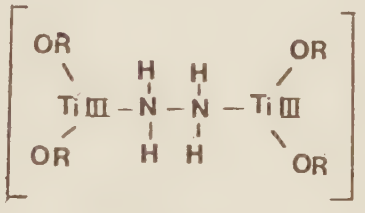
Le complexe B serait aussitôt protoné : (I)



(I)

et à partir du complexe (I) deux possibilités existent :

a : (I) + 2 HCL ⟶



(II_a)

Le complexe (II.a) formé entre N_2H_4 et l'alcoolate de titane (III) présenterait un maximum d'absorption à 560 nm, un signal R.M.N. à 1,05 ppm et sa concentration serait maximum pour 9 HCl. De manière général, la faible intensité des signaux est due à la concentration relativement faible de ces complexes en solution.

Au-delà de 10 HCl, le complexe (II) se scinderait selon la liaison N-N pour former un complexe (III) qui donnerait NH_3 en présence d'un excès de HCl par l'intermédiaire du complexe (IV.a) :

(III) (IVa)

La deuxième possibilité b peut être envisagée comme la rupture de la liaison N-N dans le complexe (I) pour former le complexe (II.b) :

b :

(IIb) (IIIb)

L'éventualité que le signal de résonance à 3,27 ppm puisse être attribué au complexe (III.b) doit être écartée compte-tenu que ce signal demeure constant en intensité et en position jusqu'à la fin de la protonation (14 HCl). On attribuerait plutôt le signal à 4,05 ppm à ce complexe (III.b). En présence d'un excès de HCl on obtiendrait le complexe (IV.b) analogue à celui obtenu dans le schéma a qui aurait un signal à 4,60 ppm en R.M.N. Le signal serait élargi par la présence du titane (III) paramagnétique :

(IVb)

L'hydrazine serait formé à partir de la rupture de la liaison Ti-N dans le complexe (II.a). Les faibles rendements en N_2H_4 sont en accord avec le fait que cette coupure est beaucoup moins favorable que celle de la liaison N-N qui est très affaiblie.

C.4 - Conclusion

En résumé, nous avons montré par le bilan des produits stables que le diazote fixé sur le complexe de titane était totalement et uniquement transformé en NH_3 (R = 87 %) et N_2H_4 (R = 12 %) mettant ainsi en évidence l'efficacité de ce système. Les spectres R.M.N. (^1H) et optiques ont montré qu'à la fin de la protonation, l'isopropoxyde de titane (IV) initial était régénéré, ce qui souligne l'intérêt de ce système qui peut être catalytique à condition de régénérer le réducteur. Tandis que dans la majorité des systèmes étudiés les agents réducteurs et protonants sont toujours ajoutés en grand excès dans le milieu, nous avons proposé ici une étude originale des différentes étapes de la réduction et de la protonation à la fois par des techniques spectroscopiques (R.P.E., R.M.N. (^1H) et par des études de réactivité. Elles ont permis de mettre en évidence certaines espèces intermédiaires dans la réduction et la protonation du diazote en NH_3 et N_2H_4 par les complexes de titane et d'apporter certains éclaircissements concernant le mécanisme réactionnel. En particulier, à l'étape de réduction nous avons montré que l'espèce "active" qui fixe le diazote est le titane (II) monomère : $Ti(OR)_2.2THF$ et que le dimère est inefficace. Les études R.P.E. ont indiqué qu'une partie des électrons ajoutés réduit le complexe diazoté pendant la réduction, tandis que l'autre partiedes électrons est transférée seulement à l'étape de protonation.

Les complexes que nous avons étudiés sont très différents des complexes diazotés de Mo(O) et W(O) qui contiennent tous les électrons à l'intérieur du complexe. Cette stabilisation des bas états d'oxydation est due aux coligands phosphine qui sont de bons accepteurs π.

Nous avons mis en évidence, pour la première fois, que les rendements en NH_3 et N_2H_4 étaient indépendants de la nature de l'agent protonant, contrairement à la plupart des complexes diazotés connus.

Nous avons pu proposer un mécanisme de protonation très différent de celui des complexes de Mo(O) et de W(O) : il n'y a pas de remplacement des coligands autour de l'ion métallique par les anions des acides pour former à la fin un complexe métallique différent du complexe initial, mais attaque du complexe diazoté, quel que soit l'agent protonant par la même espèce $NpH^{\cdot}$ qui réduit et protone le complexe diazoté. Il s'agit là d'un mécanisme nouveau qui pourrait s'appliquer dans le cas d'autres systèmes labiles, c'est-à-dire lorsque les coligands autour de l'ion métallique ne stabilisent pas les bas états d'oxydation, soit par effet électronique, soit par effet stérique.

REFERENCES

/ 1 / a - R. HOFFMANN, M.M.L. CHEN et D.L. THORN, Inorg. Chem., 1977, 16, 503.

b - D.L. DUBOIS et R. HOFFMANN, Nouv. J. Chim., 1977, 1, 479.

/ 2 / H. VEILLARD, Nouv. J. Chim., 1978, 2, 215.

/ 3 / J.E. BERCAW, R.H. MARVICH, L.G. BELL et H.H. BRINTZINGER, J. Amer. Chem. Soc., 1972, 94, 1219.

/ 4 / J.H. TEUBEN et H.J. de LIEFDE MEIJER, Recueil, 1971, 90, 360.

/ 5 / R.A. FORDER, K. PROUT, Acta Cristallogr., 1974, 30, 3378.

/ 6 / J. CHATT, A.J. PEARNAN et R.L. RICHARDS, J. Organometal. Chem., 1975, 101, C45.

/ 7 / J.H. TEUBEN, J. Organometal. Chem., 1973, 57, 159.

/ 8 / A.E. SHILOV, A.K. SHILOVA, E.F. KVASHINA et T.A. VORONTSOVA, Chem. Comm., 1971, 1590.

/ 9 / J. CHATT, J. Organometal. Chem., 1976, 100, 17.

/ 10 / E.E. VAN TAMELEN, Amer. Chem. Soc. Monogr., 1971, 100, 95.

/ 11 / D. SELLMANN, "Recent Developments in nitrogen fixation", ed. par W. NEWTON, J.R. POSTGATE et C. BARRUEZ-BARRUECO, Ac. Press, 1977, 53.

/ 12 / M. WAHREN, B. MAYERL, B. LORENTZ, G. MÖBIUS, S. RUMMEL et K. SCHMIDT, "Stable isotope in life science", Proc. Technical. Committee Meeting, Leipzig, I.A.E.A. (Vienne), 1977, 281.

/ 13 / F.W. VAN DER WEIJ, Thèse (Groningen), 1977.

CHAPITRE V

ETUDE DE COMPLEXES D'URANIUM

L'uranium présente un certain nombre d'analogies avec le titane et l'étude des dérivés cyclopentadiényl à l'état d'oxydation (IV) de ces deux métaux, a conduit à l'obtention de complexes peu différents. A l'heure actuelle les composés contenant l'uranium à l'état d'oxydation (III) sont trop peu nombreux, compte tenu de la difficulté de leur synthèse pour que l'on puisse vérifier si cette similitude se retrouve dans cet état d'oxydation ou si le caractère particulier des électrons 5f se manifeste. On sait que les complexes d'uranium (IV) de type Cp_3UX où X = Cl, Br, ... ou CH_3, C_2H_5, ... ne présentent pas de réactivité particulière. Nous nous sommes donc intéressés ici à la chimie des composés organométalliques de l'uranium trivalent.

A ce jour, parmi les différents types de ligands , on connaît, d'une part, les complexes de U(III) formés avec les ligands cyclopentadiényl / 1 /, $U(C_5H_5)_3$ ainsi que leurs composés d'addition avec les bases de LEWIS / 1 /, $U(C_3H_5)_3.L$ où L = THF, CNC_6H_{11}, ..., et d'autre part, les complexes de U(III) formés avec le ligand indényl (2) $U(C_9H_7)_3$ dont l'étude de la structure cristalline a montré la disposition trigonale des ligands indényl autour de l'atome d'uranium. MANRIGUEZ et coll. / 3 / ont synthétisé un complexe trimérique de chlorure bis-pentaméthylcyclopentadiényl d'uranium (III) :

$$\left\{ U \left[\eta^5 (CH_3)_5 C_5 \right]_2 Cl \right\}_3$$

et très récemment l'existence de composés de type $(C_5H_5)_3UR^-$ où (R = CH_3, ...) a été proposée / 4.a / sur la base des spectres R.M.N., R.P.E. et optiques.

Dans la première partie de ce travail, nous avons étudié les propriétés oxydantes du cyclooctatétraène $U(C_8H_8)_2$ qui occupe une place particulièrement intéressante dans la chimie des organométalliques. Puis, dans le seconde partie, nous nous sommes intéressés à la réactivité vis-à-vis de l'azote des complexes d'uranium (III) contenant les ligands $C_5(CH_3)_5$ et $(C_5H_5)_3CH_3$ qui offrent l'intérêt de stabiliser la molécule sans exclure des propriétés de réactivités / 4.b /.

A - RÉDUCTION DU BIS-CYCLOOCTATÉTRAÈNE U(IV)$(C_8H_8)_2$ DANS LE THF À TEMPÉRATURE AMBIANTE

A.1 - Structure de l'uranocène

$U(IV)(C_8H_8)_2$ dont la synthèse fut réussie pour la première fois en 1968 par MÜLLER-WESTERHOFF / 5 / constitue le premier exemple d'un métal de transition f contenant le dianion $C_8H_8^{2-}$, ce qui a permis une extension des complexes contenant le ligand cyclooctatétraène des métaux de transition aux actinides. L'étude de la structure cristalline / 6 / de l'uranocène a confirmé une structure "sandwich" avec une symétrie moléculaire de type D_{8h}. La distance uranium carbone est de 2,67 Å. La stabilité particulière de l'uranuocène est due à la force de la liaison entre le métal et le dianion $C_8H_8^{2-}$ et principalement à son caractère covalent. STREITWIESER / 5 / a proposé un schéma de liaison analogue aux métallocènes dans lequel les plus hautes orbitales moléculaires occupées (H.O.M.O.) du dianion $C_8H_8^{2-}$ interagisent avec les orbitales $f_{(+2)}$ de même symétrie du métal, contribuant ainsi à la covalence de la liaison. Parmi les dianions π c'est le cyclooctatétraène qui forme les composés covalents les plus stables. Cette liaison covalente importante.

rend compte d'un certain nombre de propriétés et en particulier de la réactivité chimique limitée de l'uranocène qui réagit essentiellement avec l'oxygène de l'air et avec les acides forts qui le décomposent.

A.2 - Propriétés oxydantes de $U(C_8H_8)_2$

De nombreux essais / 7 / ont déjà été tentés en vue de réduire l'uranocène : il n'est pas réduit par H_2 sur catalyseur de palladium. La réaction de UX_3 (X = Br, Cl) en présence du dianion cyclooctatétraène dans le THF n'a permis d'obtenir que l'uranocène. D'autres expériences pour réduire l'uranocène avec le potassium métallique, Na/Hg, ou K^+Np^- ont abouti seulement à la formation d'une poudre d'uranium métallique.

Il est probable que la stabilité particulière de l'uranocène, la fragilité des complexes d'uranium (III) et l'emploi dans la plupart des cas de réducteur en grand excès peuvent rendre compte de ces échecs.

Nous avons pu obtenir pour la première fois la réduction de $U(IV)(C_8H_8)_2$ ou un composé d'uranium (III) en contrôlant soigneusement la quantité de réducteur ajouté (Li^+Np^-) qui a été préalablement dosé. Dans ces conditions il a été possible de suivre et de contrôler la réaction en enregistrant les spectres d'absorption, les spectres R.M.N. (^1H) et R.P.E. On a obtenu des cristaux en présence de solutions très pures de $U(IV)(C_8H_8)_2$ réduites par Li^+Np^- et gardées en contact pendant une dizaine d'heures. Les aiguilles brunes sont extrêmement sensibles à l'oxygène de l'air et insolubles dans le toluène. On a également obtenu le même composé d'uranium (III) à partir de $UCl_3.3THF$ et $K_2(C_8H_8)_2$ dans le THF.

A.3 - Résultats

A.3.1 - Etude spectrophotométrique

La figure 1 montre le spectre d'absorption de l'uranocène en solution dans le THF. Les transitions dans le domaine visible sont très intenses (exemple : $\in$(616 nm) = $1{,}8.10^3$ $1.mol^{-1}.cm^{-1}$) et d'un ordre de grandeur plus grand que celles correspondant aux transitions f-f. Elles ont été attribuées à des bandes de transfert de charge du ligand vers le métal. L'addition progressive de quantité croissante de réducteur sous forme de Li^+Np^- entraîne la décroissance de ces 4 bandes (figure 1). La solution finale (Np^-/U(IV) = 1) brune, plus soluble dans le THF que l'uranocène, ne présente pas de maximum d'absorption bien défini dans le visible mais 2 épaulements vers 500 et 400 nm. Par contre, on observe une faible bande dans l'infrarouge ($\sim$ 1.700 nm). Pour un équivalent de réducteur (Np^-Li^+/U(IV) = 1) les 4 bandes d'absorption de $U(IV)(C_8H_8)_2$ ont totalement disparu ainsi que le spectre d'absorption de l'anion naphtalénure ($\varepsilon_{800\ nm} = 2{,}25.10^3$ $1.mol^{-1}.cm^{-1}$) tandis que dans l'U.V. apparaît le spectre d'absorption du naphtalène (figure 1).

Le déplacement vers les courtes longueurs d'onde du spectre d'absorption de l'uranocène $U(C_8H_8)_2$ en présence d'un électron supplémentaire semble en effet assez probable pour les raisons suivantes :

- d'une part, la substitution de groupement donneurs d'électrons tels que C_2H_5, C_6H_6, etc.... sur les ligands entraînant le déplacement des absorptions vers les grandes longueurs d'onde, et d'autre part, l'attaque de l'électron se faisant plutôt sur le métal que sur les ligands déjà riches en électrons permettent donc de prévoir que l'addition d'un électron supplémentaire aura pour effet de diminuer le transfert de charge du ligand vers le métal et que les transitions seront déplacées vers le domaine U.V., comme on peut l'observer (figure 1).

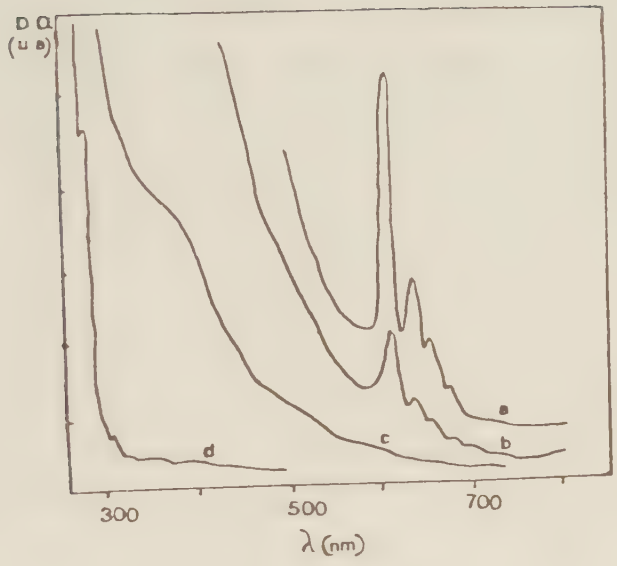


Figure 1 - Spectres d'absorption dans le THF à 20°C.
a : $U(C_8H_8)_2$
b : en présence de Np^-Li^+ ($Np^-/U(IV) \sim 0,4$)
c : composé d'uranium (III) ($Np^-/U(IV) \sim 1$)
d : naphtalène.

- de plus, le spectre d'absorption du complexe $Np(IV)(C_8H_8)_2$, de configuration $5f^3$, donc analogue à l'uranium (III) présente des bandes d'absorption déplacées vers l'U.V. par rapport à celles de $U(IV)(C_8H_8)_2$ / 8 /.

La preuve de l'existence de la valence (III) de l'uranium a été établie par deux méthodes : une voie directe provenant de l'observation des spectres R.M.N. (^1H) et R.P.E. et une autre voie qui a consisté à étudier la réactivité de ce composé d'uranium (III) en présence de $Ti(IV)(OC_3H_7)_4$ dans le THF.

A.3.2 - Spectre R.M.N. (^{1}H)

Le spectre R.M.N. (^{1}H) à température ambiante de l'uranocène U(IV)$C_8H_8)_2$ présente un signal de résonance unique, indiquant donc l'équivalence des 16 protons et situé à champ fort : δ = 42 ppm par rapport au benzène. Dans la littérature / 9 / la valeur de 42,6 ppm a été trouvée dans le toluène. A température ambiante la largeur à mi-hauteur du signal ΔH est de 90 Hz. Après réduction en présence d'un équivalent de réducteur, le spectre R.M.N. (^{1}H) de la solution présente un signal unique et très large ($\Delta H = 200 \pm 10$ Hz) situé à 37 ppm par rapport à C_6H_6. Le spectre R.M.N. (^{1}H) des cristaux qui sont très solubles dans le THF d_8 est identique à celui de la solution (δ = 37 ppm). De même, nous avons pu observer le même signal en présence du composé d'uranium (III) synthétisé selon la deuxième méthode. De manière générale la présence d'espèces paramagnétiques se traduit sur les spectres R.M.N. à la fois par un élargissement des raies (ici : facteur 2) qui est dû à l'augmentation du temps de relaxation électronique et par un déplacement δ_{para} des raies de résonance qui est la somme d'un terme de pseudo-contact δ_{pc} qui dépend essentiellement de la géométrie du complexe et d'un terme de contact δ_c qui correspond à la densité de spin non appariée délocalisée sur les orbitales des ligands.

La densité de spin qui peut être calculée à partir de la constante hyperfin du noyau peut être positive ou négative selon que la densité de spin α ou β prédomine / 10 /. Le déplacement de contact s'effectue donc vers les hauts champs ou bas champs selon que la constante de couplage hyperfin est positive ou négative. La séparation des termes δ_{pc} et δ_c est délicate et dans le cas de l'uranocène le terme de contact a été estimé à 34,7 ppm / 9 / indiquant donc une importante densité de spin délocalisé et un haut degré de covalence, et le terme de pseudo-contact à 7,9 ppm.

En supposant que la géométrie du complexe après réduction demeurerait relativement peu modifiée, dans ce cas le déplacement

de 5 ppm vers les bas champs pourrait s'interpréter par un transfert moins important de la densité de spin vers les orbitales du ligand, conduisant à une diminution du degré de covalence du complexe. Le problème est complexe et les déplacements paramagnétiques de certains complexes d'uranium (IV) et d'uranium (III) porteurs des mêmes ligands sont très variables / 11.a / et n'ont pas pu être interprétés à ce jour.

Alors que le déplacement paramagnétique en fonction de la température de l'uranium (IV) suit la loi de Curie-Weiss (figure 2), nous observons pour l'uranium (III) un comportement différent.

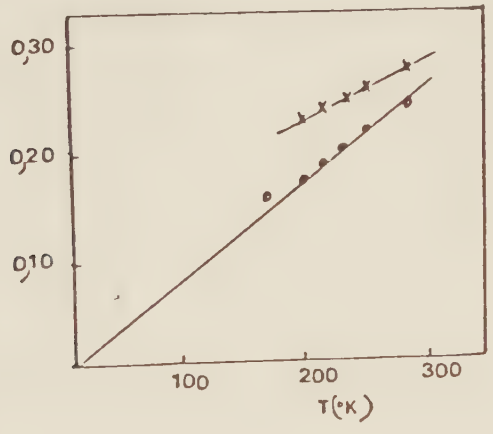


Figure 2 - $\frac{1}{\Delta C_6H_6(ppm)}$ en fonction de la température.

o : valeurs pour $U(IV)(C_8H_8)_2$ / 11 /

x : nos valeurs pour U(III).

A.3.3 - Spectre R.P.E.

L'uranium (IV) à nombre pair d'électrons ($5f^2$) ne donne pas lieu, sauf dans certaines conditions / 11.b /, à l'observation de signaux R.P.E., contrairement à l'uranium (V) ($5f^1$) et

l'uranium (III) ($5f^3$). Dans le cas de l'uranium (III) les signaux ne sont observables qu'à la température de l'hélium liquide, compte tenu des temps de relaxation très courts / 12 /.

Le spectre R.P.E. enregistré à 6°K à partir de la réduction par Li^+Np^- d'une solution de U(IV) $(C_8H_8)_2$ se compose d'un signal asymétrique et très large qui s'étend entre 700 gauss et 8 000 gauss.

Nous attribuons ce spectre à une espèce monomère d'uranium (III). En effet, ce spectre présente des similitudes avec les spectres R.P.E. de complexes d'U(III) tels que $U(C_5H_5)_3$ et $U(C_5H_5)_3CH_3\ ^-Li^+$ / 12 / qui sont également très larges et asymétriques. Le signal observé disparaît lorsque la solution est réchauffée ou oxydée ce qui exclut la possibilité de l'attribuer à un uranium (V) dont les caractéristiques sont d'ailleurs différentes / 13 /.

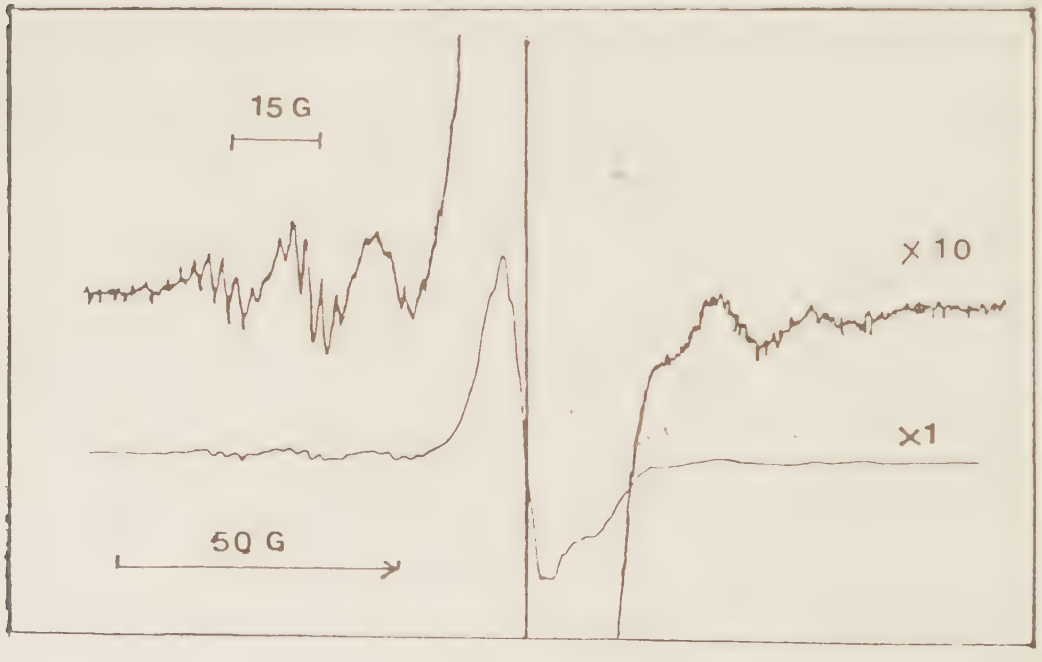


Figure 3 - Spectre R.P.E. de Ti(III) dans le THF en présence de U(IV)$(C_8H_8)_2$.

A.3.4 - Analyses du composé d'uranium (III)

L'analyse élémentaire des cristaux n'a pas donné de renseignements permettant d'établir une formule correcte, probablement à cause de la grande fragilité de ce composé. La quantité de produit prélevé était trop faible pour permettre un dosage d'uranium. Les analyses de spectrométrie de masse indiquent des pics à m/e = 446, 151, 78, 72 et 128 qui ont été respectivement attribués à : $U(C_8H_8)^+$, Li.2THF, Li.THF, THF et $C_8H_8^+$. Des pics à m/e = 135 ($LiC_{10}H_8$), 128 ($C_{10}H_8$), 862 et 1107 ont également été observés. A ce stade la préparation de ce même produit en quantité plus importante s'avère nécessaire avant de proposer une formule exacte de ce composé. Néanmoins, l'observation d'un signal unique en R.M.N. (^1H) qui est à peu près du même ordre de grandeur que celui de l'uranocène, semble assez en faveur d'un complexe avec les noyaux C_8H_8 équivalents. Par analogie avec les complexes cyclooctatétraène hautement ioniques de Np(III) et Pu(III) de type : $K.Np(III)(C_8H_8)_2.2THF$ et $K.Pu(III).(C_8H_8)_2.2THF$ / 7 /, on serait tenté d'attribuer au composé d'uranium (III) que l'on a synthétisé la formule : $U(III)(C_8H_8)_2.Li.nTHF$.

A.3.5 - Réactivité de l'uranium (III) vis-à-vis de $Ti(IV)(OC_3H_7)_4$ dans le THF

L'addition en quantité équivalente de ce composé d'uranium (III) ($\sim 10^{-2}$ M) préparé selon la première méthode, c'est-à-dire par réduction de $U(IV)(C_8H_8)_2$ en présence de Li^+Np, à une solution d'isopropoxyde de titane (IV) dans le THF ($\sim 10^{-2}$ M), provoque la décoloration immédiate de la solution brune qui devient verte tandis qu'un précipité bleu, attribué au titane (III), apparaît.

Après un temps de réaction court (quelques minutes) le spectre R.P.E. enregistré indique la présence d'un signal intense, de valeur de g égale à 1,977 et attribué au titane

(III) ($3d^1$) (figure 3). Cette valeur est légèrement supérieure aux valeurs de g précédemment trouvées (cf. Chapitre III) pour les différents complexes alcoxydes de Ti(III) mais assez en accord avec celles obtenues avec des complexes cyclooctatétraène mixtes de Ti(III) / 1 / tels que : Ti(III)(C_8H_8)(C_5H_5) (g = 1,981) et Ti(III) (C_8H_8)(C_9H_7) (g = 1,980) / 14 /. La figure 4 montre les raies provenant de l'interaction de l'électron non apparié avec les isotopes du titane ^{47}Ti (I = 5/2) et ^{49}Ti (I = 7/2). La valeur de la constante de couplage A est de 15 gauss. Elle est en très bon accord avec les valeurs des complexes mentionnés ci-dessus (A = 14,6 gauss et A = 15,5 gauss) mais plus faible que celle précédemment trouvée pour l'alcoxyde de titane (IV) réduit par Li^+Np^- et en solution dans le toluène.

Après plusieurs heures de réaction, nous pouvons observer l'apparition d'une structure superhyperfine visible à température ambiante sur les raies satellites et également sur le signal central (g = 1,977) de la solution diluée (figure 4). Sur la figure 4 on peut distinguer 7 signaux équidistants dont les intensités relatives sont dans le rapport 10/50/120/160/120/47/10, ce qui correspond à l'interaction avec 6 protons (valeurs calculées : 8/48/120/160/120/48/8). La valeur de la constante de couplage superhyperfine a_H est de 2,58 gauss. Pour les complexes de Ti(III) : $Ti(C_8H_8)_2$ et Ti (C_8H_8)(C_5H_5), les valeurs voisines de a_{cot} = 3,24 G et a_{cp} = 1,62 G ont été trouvées / 14 /.

Les paramètres spectroscopiques (g, A) du titane (III) formé à partir de la réduction du titane (IV) d'une part en présence du réducteur Li^+Np^-, d'autre part en présence du composé cyclooctatétraène d'uranium (III) étant assez différents, indiquent qu'il s'agirait donc de complexes de titane (III) de structures non identiques. En présence d'uranium (III) l'interaction avec les 6 protons suggère l'existence d'un composé dimère de titane à valence mixte de titane (IV) et titane (III) avec un électron non apparié délocalisé sur le complexe. Nous excluons un composé dimère de titane (III) car nous devrions alors observer une raie à champ moitié vers 1 600 gauss due à

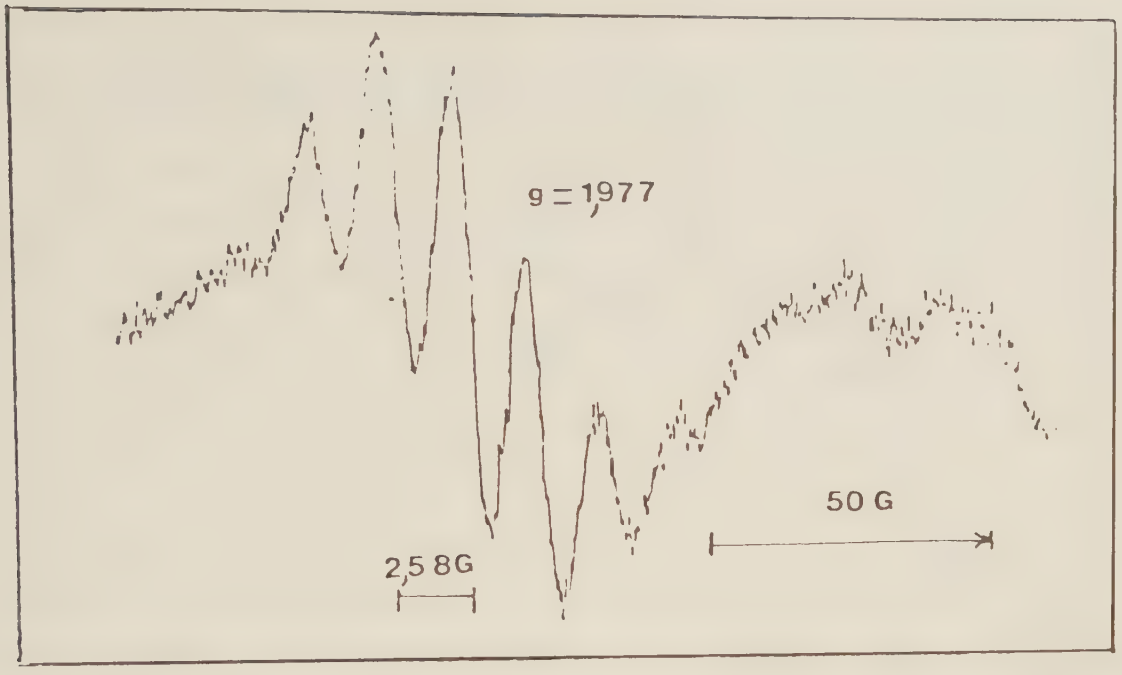
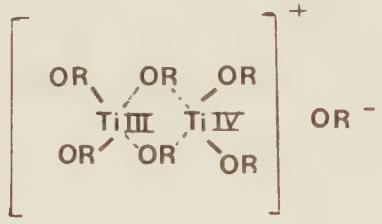


Figure 4 - Spectre R.P.E. de Ti(III) dans le THF en présence de $U(IV)(C_8H_8)_2$.

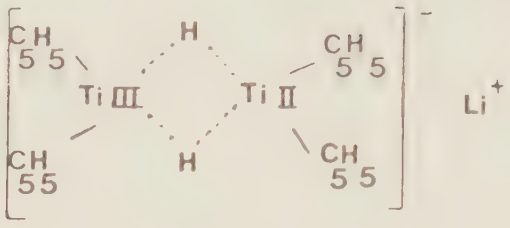
l'existence d'un triplet, ce qui n'est pas le cas ici.
Nous avons interprété ces résultats par la formation d'un complexe (I) dans lequel l'électron non apparié est en interaction avec les 6 protons de l'alcoxyde (les CH_3 étant trop loin) :



(I)

L'existence d'un tel complexe (I) suppose néanmoins que la constante de couplage de l'électron non apparié avec les H de groupements alcoxydes "en pont" est très peu différente de celle des groupements terminaux. Vu sa très faible valeur (a_H = 2,58 gauss), cette hypothèse semble raisonnable. Nous avons mentionné dans le Chapitre I l'existence de tels complexes dimériques contenant le titane dans différents états de valence. C'est ainsi que le spectre R.P.E. du complexe (II) est un triplet

(1, 2, 1) dû à l'interaction de l'électron non apparié avec les deux hydrogènes / 15 / :



(II)

Très récemment SABO et coll. / 16.a / ont montré que la réaction de $LiBH_4$ (excès x 6) sur $Ti(IV)(OC_3H_7)_4$ dans l'éther conduisait à la formation de complexes dimériques neutres de Ti(III) et Ti(IV) formulés comme $Ti_2(OR)_7$ et $Ti_2(OR)_5O$ d'après des mesures cryoscopiques et présentent un signal unique en R.P.E. à g = 1,95.

Nous avons montré (cf. Chapitre III) que l'addition d'un équivalent réducteur de Li^+Np^- sur $Ti(IV)(OR)_4$ dans le THF conduisait à la formation d'une proportion assez faible d'alcoolate de titane (III) (∿ 15 %). En présence du composé d'uranium (III) nous pouvons supposer que le titane (III) formé s'associe sous forme de dimère avec le titane (IV) majoritaire en solution, l'uranium (III) n'ayant pas la spécificité particulière du naphtalénure qui empêche la dimérisation des espèces titane de faibles valeurs.

Dans cette réaction de réduction du titane (IV), le complexe d'uranium (III) et oxydé en U(IV) comme le montre la présence de ses bandes d'absorption caractéristiques que l'on observe dans le domaine visible (cf. figure 1).

De même, le complexe $U(IV)(C_5H_5)_3Cl$ est réduit par le cyclooctatétraène d'uranium (III) en $U(III)(C_5H_5)_3$ qui a pu être identifié par son signal en R.M.N. (^1H) / 11 / tandis que U(III) est oxydé à nouveau en uranocène.

A.3.6 - Conclusion

Nous avons montré qu'il était donc possible de réduire pour la première fois le composé $U(C_8H_8)_2$ particulièrement stable en un composé d'uranium (III) contenant les ligands cyclooctatétraène. Ce composé original dont la structure devra être déterminée avec certitude, est extrêmement fragile. Il est très soluble dans le THF et présente des propriétés réductrices envers $Ti(IV)(OC_3H7)_4$ et $U(IV)(C_5H_5)_3Cl$(Pot. redox = - 1,0 V) / 16.b /, ce qui souligne que U(III) est un réducteur plus puissant lorsqu'il est lié au ligand cyclooctatétraène qu'au ligand cyclopentadiényl.

Bien que l'on ne connaisse pas la structure de ce complexe, nous pouvons supposer que l'addition d'un électron supplémentaire modifiera peu l'encombrement de ce complexe qui permettra difficilement la fixation de petites molécules telles que CO, C_2H_2, H_2,... et leur activation. Une application possible de ce composé consisterait plutôt à étudier la réactivité chimique de systèmes bimétalliques qui, d'ailleurs, seraient susceptibles de présenter des propriétés catalytiques plus fortes, dans lesquels un complexe métallique jouerait le rôle de "site actif", c'est-à-dire fixerait la molécule à activer, le composé d'uranium (III) jouant le rôle de "réservoirs" d'électrons".

B - RÉACTIVITÉ VIS-À-VIS DE L'HYDROGÈNE ET DE L'AZOTE DU BIS-DICHLORO-PENTAMÉTHYLCLOPENTADIÉNYL D'URANIUM (IV)

L'intérêt de l'étude des groupements cyclopentadiényl dont les hydrogènes sont substitués par des CH_3 réside dans l'observation, maintenant bien établie, que l'on peut obtenir des complexes plus stables du type $(C_5Me_5)_2MX_2$ où X = Cl ou CH_3, du fait de l'encombrement stérique plus important des groupes

méthyl et que ces complexes cristallisent plus facilement / 17 /. C'est le cas des complexes $(C_5Me_5)_2Ti(II)$ et $(C_5Me_5)_2Zr(II)$, tous deux réactifs vis-à-vis du diazote / 18 / (cf. Chapitre I). Par contre, l'espèce $(C_5H_5)_2Ti(II)$ est particulièrement réactive et se réarrange rapidement en donnant naissance à un composé dimère de type hydrure $\left[(C_5H_5)(C_5H_4)TiH\right]_2$ qui est beaucoup moins réactif / 19 /.

B.1 - Résultats

La synthèse du composés $\left[C_5(CH_3)_5{}_2U(IV)Cl_2\right]$ que l'on a mise au point à partir de quantités stoechiométriques de UCl_4 et de l'anion $\left[C_5(CH_3)_5\right]^-$ a été décrite dans le Chapitre II. Cette voie d'obtention est particulièrement efficace puisque l'on obtient un rendement de 80 %.

$$UCl_4 + 2\left[(CH_3)_5C_5^-Li^+\right] \xrightarrow[\theta = 20°C]{THF} \underset{A.}{\left[((CH_3)_5C_5)_2\,U(IV)Cl_2\right]} + 2LiCl \qquad (1)$$

temps de réaction : plusieurs jours.

Les cristaux rouges-oranges du composé A sont trop fins pour pouvoir être prélevés et isolés. L'évolution de la réaction (1), qui est lente, a pu être suivie par R.M.N. (^1H) et spectroscopie d'absorption. En R.M.N. (^1H) le signal de $UCl_4.2THF$ qui se trouve à droite du TMS (δ = - 5,40 ppm) disparaît peu à peu tandis qu'un singulet très large (Δ = 90 Hz) apparaît à bas champ à δ = 13,3 ppm qui peut être attribué aux CH_3 des groupes cyclopentadiényl fixé sur U(IV) d'après les observations de MANRIQUEZ et coll. / 20 /. De même, on peut suivre la décroissance dans le visible de la bande d'absorption la plus intense de UCl_4 malgré la faible valeur du coefficient d'extinction ($\epsilon_{645\ nm} = 70 \pm 10\ l.mol^{-1}.cm^{-1}$) tandis qu'à la fin de la réaction apparaît le spectre d'absorption du composé A qui comprend deux épaulements vers 485 nm et 390 nm.

La synthèse du dialkyl-bis-pentaméthylcyclopentadiényl a été réalisée (réaction 2) avec un très bon rendement (70 %) :

$$\left[((CH_3)_5C_5)U(IV)Cl_2\right] + 2LiCH_3 \xrightarrow[\theta = 20°C]{THF} \underset{B}{\left[((CH_3)_5C_5)_2U(IV)(CH_3)_2\right]} + 2LiCl \qquad (2)$$

Le spectre d'absorption du complexe B, de couleur marron orange présente un épaulement vers 560 nm. En R.M.N. (^1H) on observe le signal des CH_3 des groupements cyclopentadiényl à δ = 5,03 ppm (30H) de largeur à mi-hauteur Δ = 5,3 Hz tandis que le signal des CH_3 (6H) est à δ = - 124 ppm avec une largeur de signal Δ = 7 Hz.

Ces résultats sont en accord avec ceux de MANRIQUEZ et coll. / 20 /. De façon générale, les signaux des protons liés à l'uranium (IV) sont de faible largeur (entre 5 et 10 Hz) même quand ils subissent un déplacement important (sauf exception ex ; $U(C_8H_8)_2$. On n'en connaît pas la raison à ce jour).

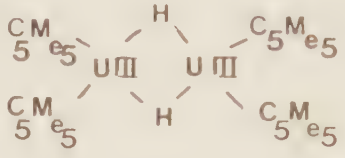
Une quantité stoéchiométrique d'hydrogène (1 H_2/1 U) est ensuite mise en contact pendant plusieurs heures à température ambiante avec le complexe B en solution dans le toluène. Celle-ci, initialement marron-orange, verdit rapidement tandis qu'un dépôt vert foncé apparaît. Le spectre R.M.N. (^1H) indique que le signal à droite du TMS (δ = - 124 ppm) attribué aux CH_3 a disparu. Par contre, on observe à gauche du TMS un signal à δ = 4 ppm très probablement dû aux CH_3 des groupements cyclopentadiényl. Ce résultat montre que le dialkyl-bis pentaméthylcyclotadiényl d'uranium (IV), réagit rapidement avec H_2 pour former un composé dimère de type di-hydrure selon la réaction (3) :

$$2\left\{U\left[(CH_3)_5C_5\right]_2(CH_3)_2\right\} + 4H_2 \longrightarrow \left\{U\left[(CH_3)_5C_5\right]_2H_2\right\}_2 + 4CH_4 \qquad (3)$$

et conformément aux travaux de MANRIQUEZ et coll. / 20 /. Dans une publication très récente / 21 /, FAGAN et coll. ont montré l'intérêt de ces composés hydrures qui sont particulièrement réactifs,davantage que leurs homologues de titane et de zirconium

/ 21 /. Une différence importante réside dans l'observation que les composés d'uranium forment des dimères alors que les composés hydrures de titane ou de zirconium de type pentaméthylcyclopentadiényl restent sous forme monomère.

La quantité de CH_4, qui a été mesurée par chromatographie en phase gazeuse, a permis de connaître le rendement d'hydrogénation de la réaction (3) (70 %). Puis on élimine l'hydrogène par pompage sur la solution à température ambiante. L'élimination réductrice d'une mole de H_2 par mole de dimère d'uranium conduirait, selon MANRIQUEZ et coll. / 20 /, à la formation d'un complexe dimère d'uranium (III) (D) :



En R.M.N. (^1H) on a observé la présence d'un signal large à droite du TMS et qui se déplace en fonction de la température, et s'élargit à basse température. Bien qu'il n'ait pu être identifié, il semble indiquer la présence de protons liés à U(III).

L'addition à pression atmosphérique d'azote, sur ce composé D d'uranium (III) ne conduit à aucune absorption. Le spectre R.M.N. (^1H) et le spectre d'absorption demeurent inchangés. Les analyses par chromatographie en phase gazeuse indiquent seulement la présence de N_2. Bien que cette expérience ait été répétée plusieurs fois, dans aucun cas l'absorption de l'azote n'a pu être observée.

B.2 - Discussion

La première conclusion concerne évidemment la contradiction entre nos résultats et la communication de MARKS / 4.b /.

La nécessité de passer par un état d'oxydation bas de l'uranium pour fixer le diazote n'est pas du tout surprenante. Par contre, l'encombrement stérique relativement important autour de l'uranium (III), s'il permet de stabiliser la molécule, ne faciliterait pas la fixation de petites molécules telles que N_2. On suggère que, d'une part, la formation de complexes dimères, et d'autre part, la formation de complexes dihydrures pourraient expliquer que le composé D ne soit pas "actif" vis-à-vis du diazote. Dans le cas des complexes métalliques de titane, on sait que la formation d'hydrures métalliques est en compétition avec la réduction du diazote / 22 /. Le composé $(C_5H_5)_2Ti(II)$ se transforme en un composé dimère de type hydrure $\left[(C_5H_5)(C_5H_4)\ TiH\right]_2$ qui demeure "inactif" vis-à-vis du diazote. Très récemment ROCKLAGE et coll. / 23 / ont montré que le complexe dimère de tantale $\left[TaCl_3(PMe_3)_2\right]_2$ qui réagissait avec H_2 et C_2H_4 ne réagissait pas avec le diazote. Par contre, seulement certains complexes monomères de tantale peuvent se coordonner au diazote.

On pourrait essayer alors de réduire le complexe $\left[(C_5Me_5)_2U(IV)CH_3\right]$ par l'intermédiaire d'un réducteur chimique tel que Li^+Np^- ou Na^+Np^- afin d'essayer de former un complexe monomère d'U(III). On a choisi une autre possibilité qui a consisté à tester la réactivité du diazote sur le composé monomère d'uranium (III) : $\left[UCp_3CH_3\right]^-\ Li^+$ qui est moins encombré.

C - RÉACTIVITÉ VIS-À-VIS DU DIAZOTE DE $\left[UCp_3CH_3\right]^-Li^+$ DANS LE THF EN PRÉSENCE DE NAPHTALÉNURE DE LITHIUM

La possibilité de disposer d'un composé dans un bas état d'oxydation au voisinage d'une liaison U-C fragile a incité FOLCHER et coll. à étudier le comportement de cet anion vis-à-vis du diazote. La grande réactivité de cet anion, notamment vis-à-vis de CO et du diphénylacétylène, avait été mise en évidence. Nous ne décrirons pas ici la synthèse ni les propriétés

de cet anion qui vont faire l'objet de publications / 24 /, mais nous allons plutôt présenter les résultats originaux obtenus en présence de N_2.

C.1 - Résultats

Une solution de $[UCp_3CH_3]^-Li^+$ dissous dans le THF (3.10^{-1} M) est introduite dans le montage décrit dans le Chapitre II, § C1 . On introduit ensuite sous vide dans la partie dupérieure du montage 2,5 équivalents réducteurs de Np^-Li^+. Puis l'ensemble du montage est mis sous une pression de 1 atmosphère de N_2. Dans ces conditions nous n'avons observé aucune montée du mercure dans la burette à gaz annexe, indiquant que le composé d'uranium (III) $[UCp_3CH_3]^- Li^+$ ne réagit pas avec le diazote. Nous avons ajouté alors un demi-équivalent de réducteur sur la solution qui brunit et après plusieurs minutes on observe que le niveau du mercure dans la burette monte. Après l'addition de 2,5 équivalents réducteurs ($Np^-/U = 2,5$) et après 7 heures de réaction, le volume de N_2 fixé est de 65 cm^3 pour une concentration initiale de $[UCp_3CH_3]^- Li^+$ de 0,3 M (Tableau I). Afin de déterminer la stoechiométrie du complexe, il serait nécessaire d'ajouter des quantités plus importantes de réducteur et de connaître ainsi la quantité maximale de N_2 fixé.

TABLEAU I

Nombre d'équivalents réducteurs	$V(N_2)_{fixé}$ (cm^3)	N_2 / M	
		a	b
0	0		
1	21	7 %	14 %
1,5	40	12 %	24 %
2	49	15 %	30 %
2,5	65	19,5 %	39 %

Solvant : THF
Température ambiante.
Temps de réaction : 7 h.

a : complexe monométallique
b : complexe bimétallique

Puis après quelques heures, on observe que le niveau du mercure descend et que la surpression correspond à un dégagement de gaz de $\sim$ 58 cm^3. Nous avons effectué un prélèvement de gaz à l'intérieur de l'enceinte et analysé par chromatographie en phase gazeuse la composition du mélange qui contient essentiellement du méthane et de l'azote. Le mélange de gaz n'étant pas homogène, les résultats ne sont que qualitatifs.

Nous avons ensuite effectué sous vide un prélèvement de cette solution que nous avons protonée à basse température par un excès de gaz HCl. La solution a ensuite été réchauffée et après une heure de réaction les gaz ont été extraits et analysés. Le mélange contient environ 1/3 de N_2, 1/3 de H_2 et 1/3 de CH_4. Les analyses chimiques ont indiqué l'absence de N_2H_4, mais, par contre, la présence de quantités importantes de NH_3. La fixation de N_2 sur le complexe d'uranium (III) en présence de Li^+Np^- est donc démontrée chimiquement par la présence de $NH_4^+Cl^-$ après réaction avec un excès gaz HCl

C.2 - Discussion

Bien qu'il ne s'agisse que de résultats préliminaires, ils mettent en évidence que, pour la première fois un complexe d'uranium dans un bas état de réduction est capable de réagir avec le diazote pour former un complexe diazoté qui est ensuite réduit puis protoné par HCl pour donner $NH_4^+Cl^-$. Ces résultats semblent renforcer une fois de plus l'importance de l'existence de composés dans un bas état de réduction, mais surtout sous forme de monomère pour réagir avec le diazote.

A ce stade un certain nombre de questions apparaissent :

- La nature du complexe d'uranium qui réagit avec N_2 est inconnue, en particulier l'état d'oxydation de l'uranium. La valence (II) de l'uranium, de configuration électronique inconnue, n'a jamais été observée et on n'a aucun renseignement.

- La nature du complexe diazoté : $[UCp_3CH_3]^-Li^+$ est réduit par Li^+Np^- en un complexe qui est réactif vis-à-vis de N_2. La quantité de N_2 fixé croît avec la quantité de réducteurs ajouté comme dans le cas de $Ti(IV)(OC_3H_7)_4$. Le complexe diazoté formé subirait ensuite un réarrangement intramoléculaire lent : la liaison U-N se renforcerait par transfert des électrons de l'uranium vers le diazote au détriment de la liaison U-C qui est très affaiblie et se casse. Les mesures de gaz indiquent que pour chaque N_2 fixé, un CH_3 est éjecté, ce qui semblerait à priori peut être plus en faveur d'un complexe monométallique. On ignore l'origine du CH_4 formé : on peut supposer un arrachement de protons soit au solvant soir au groupe cyclopentadiényl. Il serait nécessaire de refaire cette même expérience dans le THF deutéré et d'analyser par spectrométrie de masse le méthane formé.

REFERENCES

/ 1 / B. KANELLAKOPULOS, E.O. FISCHER, E. DORNBERGER et F. BAUMGÄRTNER, J. Organomet. Chem., 1970, 24, 540.

/ 2 / J.M. MANRIQUEZ, P.J. FAGAN, T.J. MARKS, S.H. VOLLMER, C. DAY et V. DAY, J. Am. Chem. Soc., 1979, 101, 1057.

/ 3 / J.M. MANRIQUEZ, P.J. FAGAN, T.J. MARKS, S.H. VOLLMER, C. DAY et V. DAY, J. Am. Chem. Soc., 1979, 101, 5075.

/ 4 / a - G. FOLCHER, L. ARNAUDET, H. MARQUET-ELLIS et E. KLAHNE, 28ème Congrès I.U.P.A.C. (28 Août 1981), Vancouver (Canada).

b - T.J. MARKS, Conférence (Sept. 1980).

/ 5 / A. STREITWIESER et U. MULLER-WESTERHOFF, J. Am. Chem. Soc., 1968, 90, 7364.

/ 6 / A. ZALKIN et K.N. RAYMOND, J. Am. Chem. Soc., 1969, 91, 5667.

/ 7 / D.G. KARRAKER, A.J. STONE, J. Am. Chem. Soc., 1974, 96, 6885.

/ 8 / D.G. KARRAKER, Inorg. Chem., 1973, 12, 1105.

/ 9 / A. STREITWIESER, D. DEMPF, G.N. La MAR, D.G. KARRAKER et N. EDELSTEIN, J. Am. Chem. Soc., 1971, 93, 7343.

/ 10 / C. CHACHATY et P. RIGNY, J. Chimie Physique, 1982, 79, 203.

/ 11 / a - G. FOLCHER, H. MARQUET -ELLIS, J. Organomet. Chem., 1977, 257, 131.

b - E.J. SOULIE, G. FOLCHER et B. KANELLAKOPULOS, Can. J. Chem., 1980, 58, 2377.

/ 12 / E.J. SOULIE, G. FOLCHER et H. MARQUET-ELLIS, Can. J. Chem., 1982, 60, 1751.

/ 13 / L.A. BOATNER et M.M. ABRAHAM, Rep. Prog. Phys., 1978, 41, 87.

/ 14 / E. SAMUEL, G. LABAUZE et D. VIVIEN, J.C.S. Dalton, 1979, 956.

/ 15 / G. HENRICI-OLIVE et S. OLIVE, Angew. Chem. Int. edit., 1969, 8, 650.

/ 16 / a - S. SABO, R. CHOUKROUN et D. GERVAIS, J.C.S. Dalton, 1981, 2328.

b - Y. MUGNIER, A. DORMOND et E. LAVIRON, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1982, 257.

/ 17 / R.D. SANNER, D.M. DUGGAN, T.C. Mc KENZIE, R.E. MARSH et J.E. BERCAW, J. Amer. Chem. Soc., 1976, 98, 8358.

/ 18 / J.M. MANRIQUEZ, R.D. SANNER, R.E. MARSH et J.E. BERCAW, J. Amer. Chem. Soc., 1976, 98, 8351.

/ 19 / J.E. BERCAW, R.H. MARVICH, L.G. BELL et H.H. BRINTZINGER, J. Amer. Chem. Soc., 1972, 95, 1219.

/ 20 / J.M. MANRIQUEZ, P.J. FAGAN et T.J. MARKS, J. Am. Chem. Soc., 1978, 100, 3939.

/ 21 / P.J. FAGAN, J.M. MANRIQUEZ, E.A. HAATA, A.H. SEYAM et T.J. MARKS, J. Am. Chem. Soc., 1981, 103, 6650.

/ 22 / C. UNGURENASU et E. STREBA, J. Inorg. Nucl. Chem., 1972, 34, 3753.

/ 23 / S.M. ROCKLAGE, H.W. TURNER, J.D. FELLMANN et R.R. SCHROCK, Organometallics, 1982, 1, 703.

/ 24 / L. ARNAUDET, G. FOLCHER, R.D. FISCHER and E. KLÄHNE, à paraître dans Organometallics.

CONCLUSION GENERALE

Nous rappelons que l'objet de ce travail consistait à étudier les étapes intermédiaires de la fixation de l'azote sur les complexes organométalliques du titane en milieu THF ainsi que sa réduction et protonation en NH_3 et N_2H_4. Les différents stades de ces réactions ont été suivis grâce, d'une part, à la conception originale d'appareils spécialement adaptés aux besoins de nos expériences et, d'autre part, grâce à des additions très progressives dans le milieu réactionnel de quantités stoechiométriques d'électrons (sous forme de réducteurs chimiques) et de quantités stoechiométriques de protons sous la forme de gaz HCl. Les mécanismes proposés ici sont basés à la fois sur le bilan des produits stables (analyses de gaz et analyses chimiques) et sur l'observation des spectres optiques, R.P.E. et R.M.N. (^1H).

Nous avons indiqué que l'espèce active qui fixe le diazote est le composé monomère de titane (II) et que le naphtalénure ne joue pas seulement le rôle de réducteur mais empêche également la dimérisation des espèces titane (II). La stoechiométrie (1 N_2/2 Ti) indique l'existence d'un complexe bimétallique de titane (II) qui est réduit de façon efficace par transfert des électrons du titane (II) à l'intérieur du complexe et par le naphtalénure, et ensuite protoné par un excès de HCl en NH_3 (rendement = 87 %) et N_2H_4 (rendement = 12 %).

Nous avons montré que les rendements en NH_3 et N_2H_4 étaient totalement indépendants de la nature de l'agent protonant et proposé un mécanisme dans lequel une partie des électrons demeure à l'intérieur du complexe métallique diazoté,

tandis que l'autre partie des électrons qui demeurent libre en solution, est transférée au moment de la protonation sous la forme du radical NpH$^{\cdot}$ qui réduit et protone le complexe.

Nous avons mis en évidence que l'hydrazine, à la fois sous forme libre et sous forme coordonnée avec le titane (IV) ainsi que le diimide N_2H_2 libre ou coordonné ne se trouvent pas sur le chemin réactionnel conduisant du diazote à NH_3. La réaction de N_2H_4 avec le titane (II) a conduit à la formation d'un complexe hydrazido (2-) de titane qui, après protonation, donne les mêmes rendements en NH_3 quelle que soit la nature de l'agent protonant. Les techniques de R.M.N. (^1H) ont contribué ainsi que la spectroscopie optique et R.P.E. à dégager les mécanismes proposés plus haut, mais n'ont pas permis d'obtenir tous les résultats attendus malgré les précautions expérimentales (synthèses de produits deutérés, tubes scellés, études à basse température, spectres R.M.N. (^1H) enregistrés à hauts champs avec accumulation).

Les études sur les complexes d'uranium ont permis l'obtention d'un composé original à l'état d'oxydation (III) : $U(C_8H_8)_2Li.2THF$ dont la structure aux rayons X reste à déterminer. Les résultats sur la réactivité vis-à-vis du diazote de $(C_5Me_5)_2UCl_2$ se sont révélés décevants malgré de nombreux essais. Par contre, les premières observations en présence de $UCp_3CH_3^-Li^+$ et Li^+Np^- en milieu THF ont abouti à un résultat positif montrant qu'il existe des analogies entre certains complexes de titane et d'uranium, tous deux réactifs vis-à-vis du diaote (états de basse valence, composés monomères). Bien qu'il ne s'agisse que de résultats préliminaires, il serait intéressant de les approfondir et de savoir si ce comportement pourrait être généralisé à d'autres complexes et conduire à une étude plus générale. Compte-tenu des déplacements paramagnétiques importants des composés d'uranium, on peut avoir davantage d'espoir dans les études de spectroscopie de R.M.N.